

61: 02-2 / 540-1

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.С.КУРНАКОВА РАН

На правах рукописи

Кравченко Анна Владимировна

**ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ Pr-Ba-Cu-O И
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СЛОЖНЫХ
КУПРАТОВ $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$**

(02.00.01. – неорганическая химия)

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

Действ. член РАН, проф. Третьяков Ю.Д.

с.н.с., к.х.н. Гудилин Е.А.

МОСКВА-2002

Содержание

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
1. ВВЕДЕНИЕ.....	5
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
2.1. ХРОНОЛОГИЯ ОТКРЫТИЯ ВТСП ФАЗ.....	14
2.2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ	18
2.2.1. Особенности кристаллической структуры ВТСП-фаз.....	18
2.2.2. Влияние редкоземельного элемента на структурные особенности РЗЭ-бариевых купратов	24
2.2.2.1. Периодичность свойств редкоземельных элементов.....	24
2.2.2.2. Анализ кристаллической структуры фаз R123	29
2.2.2.3 Модели подавления сверхпроводящих свойств в фазе Pr123	32
2.3. ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ R-BA-CU-O	39
2.3.1. Геометрические факторы и фазовая стабильность	41
2.3.2. Квазибинарные системы.....	44
BaO-CuO.....	44
2.3.3. Системы $RO_{1.5}$ -BaO - CuO.....	47
2.3.4. Особенности политермических сечений.	51
2.3.4.1. Сечение “Ba ₃ Cu ₅ O ₈ ” – R ₂ BaCuO ₅	51
2.3.4.2. Сечение “BaCu ₃ O ₄ ” – PrBaO ₃	52
2.3.4.3. Сечение BaCuO ₂ -“R ₂ Cu ₂ O ₅ ”.....	55
2.4. СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ R123.....	65
2.4.1. Получение керамических образцов.....	65
2.4.2. Получение монокристаллов фаз Pr123.....	70
2.4.2. Синтез сверхпроводящей фазы Pr123.....	72
2.5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	79
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	82
3.1. СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$	82
3.1.1. Исходные вещества	82
3.1.2. Керамический синтез образцов	83
3.1.3. Химические методы синтеза.....	84
3.1.3.1. Приготовление растворов.	84

3.1.3.2. Синтез с использованием плава нитратов.....	86
3.1.3.3. Криохимический синтез образцов.....	87
3.1.3.4. Синтез образцов с использованием распылительной сушки.....	88
3.1.4. Окисление полученных образцов.....	88
3.1.5. Синтез образцов для Мессбауэровской спектроскопии	89
3.2. АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ	89
3.2.1. Рентгенофазовый анализ	89
3.2.2. Растровая электронная микроскопия.....	90
3.2.3 Термический анализ	90
3.2.4. Определение содержания кислорода.....	91
3.2.5. Мессбауэровская спектроскопия	93
3.2.6. Высокотемпературная оптическая микроскопия.	94
3.2.7. <i>In situ</i> измерение электрического сопротивления.....	94
3.2.8. Микронзондовый анализ	95
3.2.9. Определение энтальпии образования	96
3.3. МЕТОДИКА ЗАКАЛКИ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ.....	97
4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	98
4.1. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$	98
4.2 ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ PR-BA-CU-O	102
4.2.1. Термическая стабильность твердого раствора $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$	102
4.2.2. Политермическое сечение $BaCuO_2$ -“ $Pr_2Cu_2O_5$ ”.....	108
4.3 ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$	112
4.3.1. Параметры элементарной ячейки.....	112
4.3.2. Кислородная нестехиометрия $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$	115
4.3.3. Локальная структура $Pr_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{2.85}Fe_{0.15}O_z$	116
4.3.4. Катионное разупорядочение в фазе $Pr123$	128
4.3.5. Определение энтальпии образования $Pr123ss$	134
5. ВЫВОДЫ	137
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	139

Список условных обозначений

ВТСП – высокотемпературные сверхпроводники

a, b, c – параметры перовскито-подобной решетки

J_c , критток – критический ток

Pr123 - фаза состава $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$

Pr123ss – общее обозначение твердого раствора $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$

Pr213 – фаза состава $\text{Pr}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_3\text{O}_z$

L – расплав

S – твердая фаза

011 – купрат бария BaCuO_2

110 – PrBaO_3

$p\text{O}_2$ – парциальное давление кислорода в газовой фазе

T – температура

T_c – температура перехода в сверхпроводящее состояние

T_p – температура перитектического распада

t – время

TTT – Time Temperature Transformation

ЯГР – ядерный гамма-резонанс, мессбауэровская спектроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

ДТА, ТГА – дифференциальный термический, термогравиметрический анализы

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

РЗЭ – редкоземельные элементы

ВТОМ – высокотемпературная оптическая микроскопия

КХС – криохимическая сушка, сублимационное обезвоживание

1. Введение

Сложные купраты состава $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (R123) с редкоземельными элементами (РЗЭ) начала ряда (La, Nd, Sm, Eu, Gd) привлекают повышенное внимание из-за возможности создания на их основе материалов с рекордными сверхпроводящими характеристиками [1,2]. В отличие от них, изоструктурная фаза $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ с перовскитоподобной кислород-дефицитной структурой [3] занимает уникальное положение. Так, несмотря на близкое строение элементарной ячейки, она проявляет ряд аномальных свойств, самое известное из которых - отсутствие сверхпроводимости [4]. В то же время, наличие широкой области твердого раствора замещения $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ (Pr123ss), параметры решетки и коэффициенты термического расширения которого близки к соответствующим значениям для сверхпроводящих фаз - делает перспективным использование Pr123ss в микроэлектронике для эпитаксии сверхпроводящих пленок и дизайна сложных гетероструктур [5]. Изменение катионного состава твердых растворов $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ позволяет гибко контролировать электрофизические свойства подобных барьерных материалов, а небольшая степень рассогласования параметров препятствует нарушению морфологии сверхпроводящих пленок. Все вышесказанное сделало возможным широкое использование Pr123 в прототипах различных тонкопленочных устройств на основе ВТСП [6].

Очевидно, что для изучения фундаментальных причин аномальных свойств Pr123 и для разработки эффективных методов получения

материалов на основе этой фазы необходимы детальные экспериментальные исследования системы Pr-Ba-Cu-O, и, в частности, твердого раствора замещения $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$. К настоящему времени известны лишь немногочисленные примеры близких по природе систем (Y-Ba-Cu-O и Nd-Ba-Cu-O), которые достаточно хорошо изучены и для которых предложены реалистичные (в том числе и трехмерные) модели фазовых диаграмм [7,8]. Фазовые соотношения в системе Pr-Ba-Cu-O исследованы недостаточно, а имеющиеся данные часто противоречивы, что особенно наглядно проявляется при определении максимальной степени замещения в твердом растворе состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, синтез которого, как правило, проводится в неоптимальных условиях [9], а анализ оказывается некорректным или неполным [10]. Появившиеся недавно сообщения о синтезе сверхпроводящих образцов фазы Pr123 [11-13] еще более усилили противоречия, существовавшие в литературе, а, с другой стороны, привели к значительному росту числа публикаций, направленных на выявление причин аномального поведения празеодим-бариевого купрата.

Цель настоящей работы заключалась в установлении фазовых соотношений в системе Pr-Ba-Cu-O, структуры и свойств твердого раствора замещения $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$. В связи с вышесказанным, тема является актуальной с фундаментальной и практической точек зрения. В рамках выполнения основной цели исследования решался ряд отдельных задач, связанных с:

- оптимизацией процессов синтеза фазы твердого раствора различного состава,
- построением политермического квазибинарного сечения BaCuO_2 – “ $\text{Pr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ”, включающего в себя всю область твердого раствора замещения состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$,
- установлением пределов кислородной нестехиометрии и связанных с ними изменений параметров решетки твердого раствора,
- определением энтальпии образования твердого раствора в зависимости от степени замещения и индекса кислородной нестехиометрии,
- поиском состояний твердого раствора, в которых возможно возникновение сверхпроводимости,
- изучением локальной структуры твердого раствора в зависимости от состава и способа приготовления образцов для установления корреляции между параметрами кристаллической и локальной структуры, а также проявляемыми физическими свойствами.

В качестве объектов исследования были выбраны сложные купраты состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ с различными степенями замещения бария на празеодим ($x = 0.0, 0.1 \dots 0.9, 1.0$). Многокомпонентность, структурная сложность и аномальность поведения объекта исследований требует выработки комплексных подходов к решению поставленных задач. Поскольку твердый раствор замещения $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ - сложная оксидная фаза переменного состава, крайне чувствительная к условиям синтеза и термообработки, для получения необходимых составов были

выбраны различные методы синтеза, включая керамический, с использованием плава нитратов, распылительной сушки и сублимационного обезвоживания. С целью повышения надежности результатов исследования в работе был использован комплексный подход к физико-химическому анализу состояния твердого раствора, включавший как традиционные методы (РФА, ТГА, йодометрия, оптическая и сканирующая микроскопия, электронно-зондовый микроанализ), так и методы, позволяющие непосредственно изучать локальную структуру образцов (ЯГР).

Научная новизна работы. Впервые с использованием методов химической гомогенизации реагентов синтезированы поликристаллические образцы состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$. С использованием комплекса методов физико-химического анализа построено квазибинарное сечение $\text{BaCuO}_2 - \text{Pr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, включающее в себя всю область твердого раствора замещения состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$. Определены значения энтальпии образования фазы твердого раствора во всем интервале составов, соответствующих области гомогенности, и выявлены причины, ответственные за нелинейный характер этой зависимости. Впервые исследована кислородная нестехиометрия твердого раствора состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ во всей области доступных значений степеней замещения и в широком интервале температур. Систематически исследовано влияние температуры, продолжительности высокотемпературной обработки в атмосфере с пониженным

парциальным давлением кислорода и условий окисления образцов на параметры кристаллической решетки. Методом мессбауэровской спектроскопии исследовано локальное кислородное окружение зондовых атомов ^{57}Fe в фазе с предельной степенью замещения x $\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_{2.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_z$.

Практическая значимость работы.

1. Близость параметров решетки синтезированного в работе твердого раствора $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ к аналогичным параметрам сверхпроводящих фаз $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ открывает возможность его использования в качестве материала подложек для эпитаксии сверхпроводящих пленок и дизайна сложных гетероструктур.

2. Сравнение эффективности различных методов синтеза твердого раствора на основе празеодим-бариевого купрата позволяет успешно синтезировать другие перовскитные металлоксидные фазы, близкие по строению и химическим свойствам к фазе $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$.

3. Исследования локальной структуры, кислородной нестехиометрии сложного купрата празеодима-бария и их взаимосвязи дополняет известные литературные данные и углубляет познания в области химии нестехиометрических фаз.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Выбор использованных методов получения оксидных фаз, значительно различающихся по степени неравновесности

процессов формирования твердофазных продуктов, дисперсности частиц реагентов и их химической однородности, свидетельствует о том, что керамическая технология не позволяет получить твердые растворы состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ с высокими степенями замещения ($x > 0.6$), в то время как методы химической гомогенизации реагентов приводят к получению твердых растворов с $x \sim 1.0$.

2. С использованием методов химической гомогенизации и комплекса методов физико-химического анализа предложена схема квазибинарного сечения $\text{BaCuO}_2 - \text{Pr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, включающего в себя всю область твердых растворов замещения $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$. Указанное квазибинарное сечение имеет ряд особенностей, в частности, уникальную куполообразную форму верхней границы области стабильности $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, не характерную для купратов-аналогов с участием La, Nd, Sm, Eu.
3. Нелинейный характер установленных температурных зависимостей квазиравновесного содержания кислорода во всей области доступных значений степени замещения твердого раствора состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ связан с существованием концентрационных фазовых переходов, приводящих также к немонотонному изменению симметрии кристаллической решетки твердого раствора.
4. Систематическое исследование влияния температуры, продолжительности высокотемпературной обработки в атмосфере с пониженным парциальным давлением кислорода и условий

окисления образцов свидетельствует, что возможное возникновение сверхпроводимости в системе может наблюдаться лишь для достаточно узкого диапазона параметров синтеза.

5. Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что состав с предельной степенью замещения x $\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_{2.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_z$, кристаллизующийся в ромбической сингонии, обнаруживает специфический тип локального кислородного окружения зондовых атомов ^{57}Fe , отличающийся от незамещенных составов Pr_{123} и связанный со сверхструктурным упорядочением ионов празеодима и бария.

Апробация работы. Результаты работы доложены на 5-ом Международном семинаре “Высокотемпературная сверхпроводимость и новые неорганические материалы” (Москва, 1998 г.), на 14-ом Международном симпозиуме “Реакционная способность твердых тел” (Венгрия, Будапешт, 2000 г.), на 5-ом Международном керамическом семинаре (Германия, Штайнфурт, 2001), а также на ежегодных Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов –1999, 2000” (Москва, МГУ).

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 7 работах, в том числе в 4-х статьях в российских и зарубежных научных журналах и 3-х тезисах докладов на международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 150 страницах машинописного текста, иллюстрирована 22 рисунками и 5 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 147 ссылок.

Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы.

2. Литературный обзор

Настоящий обзор ставит своей целью сравнительный анализ систем R-Ba-Cu-O, в которых R – редкоземельный элемент. Особое внимание в обзоре уделено системе Pr-Ba-Cu-O, которая в отличие от других аналогичных редкоземельных систем проявляет ряд аномальных свойств. Причины подобного поведения также рассмотрены.

Обзор начинается с изложения «химической эволюции» сверхпроводников от металлической ртути (4.2 К) к ртуть-содержащим ВТСП (164 К).

Часть 2 посвящена анализу общих структурных мотивов, характерных для сложных ВТСП-купратов, и их роли в возникновении сверхпроводимости. Также отмечается тенденция к усложнению кристаллической структуры ВТСП-фаз по мере их открытия. На примере фаз R₁₂₃ (R – редкоземельный элемент) рассмотрено влияние редкоземельного элемента на кристаллическую структуру, сделан вывод о тесной взаимосвязи структуры и свойств фаз R₁₂₃ с общими закономерностями электронного строения в ряду элементов Y, La, Ce, Pr, Nd, ... Lu. Подчеркнуто, что в семействе сверхпроводников R₁₂₃ фаза Pr₁₂₃ занимает уникальное положение и проявляет ряд аномальных свойств, наиболее известное из которых – отсутствие сверхпроводимости. Приведены основные модели подавления сверхпроводимости в этой фазе.

В части 3 проведен подробный сравнительный анализ имеющихся

данных о фазовых соотношениях в системах R-Ba-Cu-O. Показано, что одной из причин аномального поведения системы Pr-Ba-Cu-O может являться склонность празеодима к проявлению степени окисления +4, что не характерно для других редкоземельных элементов, образующих фазы R123. Проведен анализ квазибинарных и квазитройных систем, а также рассмотрены наиболее важные политермические сечения, представляющие практический интерес с точки зрения получения материалов на основе фаз 123.

Часть 4 посвящена основным тенденциям в современных методах синтеза новых ВТСП-фаз. Рассмотрены как методы получения керамических образцов, так и наиболее перспективные методы выращивания монокристаллов. Особое внимание отведено анализу существующих в литературе сообщений о синтезе фазы Pr123, обладающей сверхпроводящими свойствами.

В части 5 определены цель и задачи исследования.

2.1. Хронология открытия ВТСП фаз

Открытие более 12 лет назад сложных купратов с высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние, названных высокотемпературными сверхпроводниками (ВТСП) [18], положило начало как фундаментальным исследованиям кристаллической структуры и физико-химических свойств этих фаз, так и поиску возможностей их практического использования [19,20].

История сверхпроводимости характеризуется цепочкой открытий, связанных со своеобразной «химической эволюцией» от простого к сложному (Рис.1).

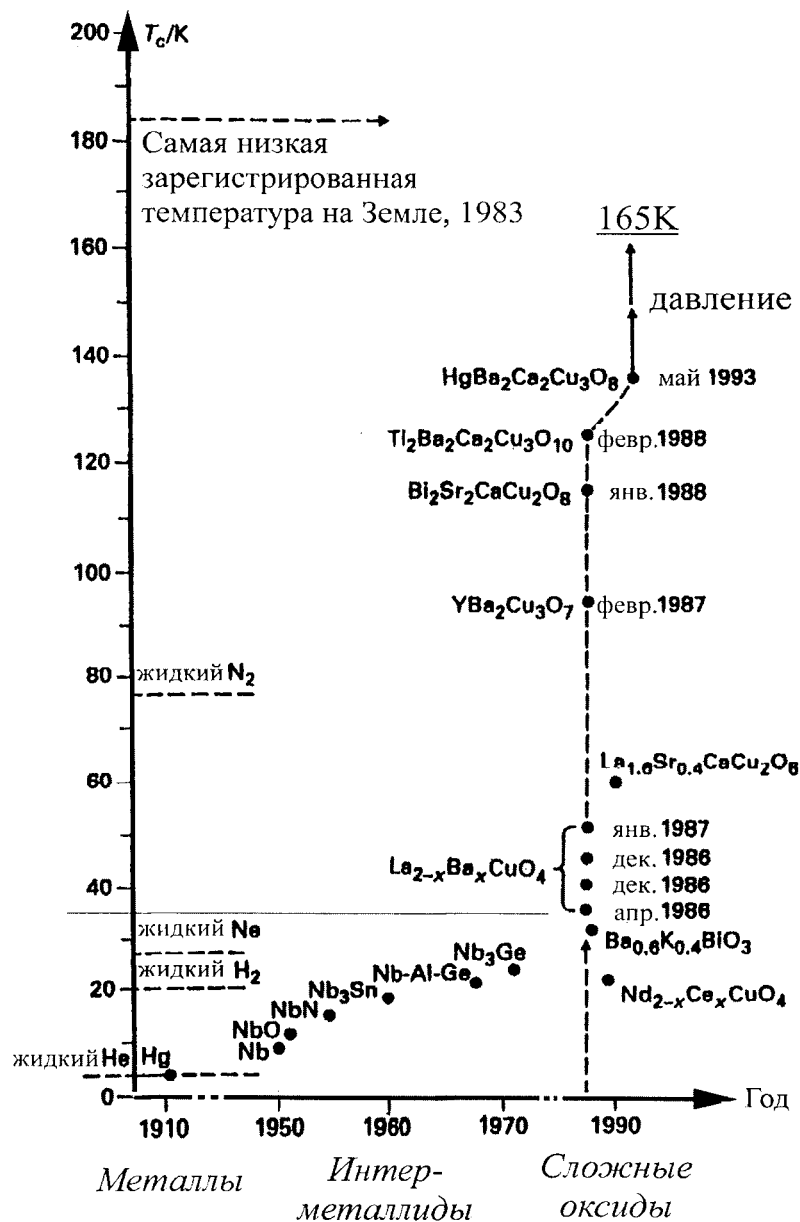


Рис.1. *Хронология открытия сверхпроводящих фаз.*

Она ведет начало с 1911 г., когда голландский физик Камерлинг-Оннес, впервые получивший жидкий гелий и тем самым открывший путь к систематическим исследованиям свойств материалов при

температурах близких к абсолютному нулю, обнаружил [21], что при 4.2К обычная металлическая ртуть (простое вещество, представляющее собой «плохой металл») полностью теряет электрическое сопротивление. В 1933г. Мейснер и Оксенфельд показали [22], что сверхпроводники (СП) одновременно являются и идеальными диамагнетиками, то есть полностью выталкивают линии магнитного поля из объёма СП.

Всё это открыло широчайшие возможности для практического применения сверхпроводимости. Однако на пути к реализации этих идей длительное время существовала непреодолимая преграда - крайне низкая температура перехода в СП состояние, называемая критической температурой (T_c). За 75 лет, прошедших со времени открытия Камерлинг-Оннеса, эту температуру удалось поднять [23] лишь до 23,2 К на интерметаллиде Nb_3Ge , причем общепризнанные теории сверхпроводимости [24] порождали неверие в принципиальную возможность преодоления этого температурного барьера.

В 1986г. Беднорц и Мюллер [25] обнаружили способность керамики на основе оксидов меди, лантана и бария ($La_{2-x}Ba_xCuO_4$) переходить в СП состояние при 30К. Сложные купраты аналогичного состава были синтезированы в 1978г. Лазаревым, Кахан и Шаплыгиным [26], а также французскими исследователями [27] двумя годами позже. К сожалению, электропроводность этих образцов была измерена лишь до температуры кипения жидкого азота (77К), что не позволило обнаружить эффект сверхпроводимости.

Важнейшей чертой открытия ВТСП можно назвать то, что сверхпроводимость была обнаружена не у традиционных интерметаллидов, органических или полимерных структур [22], а у оксидной керамики, обычно проявляющей диэлектрические или полупроводниковые свойства. Это разрушило психологические барьеры и позволило в течение короткого времени создать новые, более совершенные поколения металлоксидных СП почти одновременно в США, Японии, Китае и России:

-февраль 1987 г. – Чу и др. [28] синтезируют, используя идею «химического сжатия» для модифицирования структуры, СП керамику из оксидов бария, иттрия и меди $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ с критической температурой 93 К, то есть выше точки кипения жидкого азота.

-в январе 1988г. Маеда [29] и др. синтезируют серию соединений состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, среди которых фаза с $n=3$ имеет $T_c=108\text{K}$.

-месяц спустя Шенг и Херман [30] получили сверхпроводник $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ с $T_c = 125\text{K}$.

-в 1993г. Антипов, Путилин и др. [31] открыли ряд ртутьсодержащих сверхпроводников состава $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n=1-6$). В настоящее время фаза $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg -1223) имеет самое высокое достоверно установленное значение критической температуры (135K), причем при внешнем давлении 350000 атмосфер температура перехода возрастает до 164K [32], что лишь на 19K уступает минимальной температуре, зарегистрированной в природных условиях на поверхности Земли. Таким образом, СП «химически

эволюционировали», пройдя путь от металлической ртути (4.2 К) к ртуть-содержащим купратам (164 К).

Большинство ВТСП являются исключительно сложными по составу оксидными фазами переменного состава, крайне чувствительными к условиям синтеза, термообработки и последующей эксплуатации, поэтому их нередко называют химическими сверхпроводниками [33].

2.2. Кристаллическая структура и сверхпроводимость

2.2.1. Особенности кристаллической структуры ВТСП-фаз

Необходимо отметить, что по мере открытия новых сверхпроводящих фаз происходило усложнение их кристаллической структуры. Практически все они являются сложными слоистыми медьсодержащими оксидами, структура которых включает кислород-дефицитные перовскитные блоки. Фазы $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ и др.) характеризуются структурой, в которой перовскитные слои из, связанных вершинами CuO_6 -октаэдров, чередуются со слоями $(\text{La}, \text{M}^{2+})\text{-O}$ (Рис.2). Октаэдры, содержащие в центре атомы меди, представляют собой вытянутые вдоль оси c бипирамиды с четырьмя короткими ($\sim 1.9\text{\AA}$) связями $\text{Cu-O}(1)$ в плоскости меди и двумя длинными ($\sim 2.4\text{\AA}$) расстояниями $\text{Cu-O}(2)$ вдоль оси c . Такое соотношение связей Cu-O позволяет говорить о наличии в структуре слоев из связанных вершинами плоских групп CuO_4 (слои CuO_2) с

сильным медь-кислородным взаимодействием. Однако необходимо отметить, что при этом не происходит взаимодействия между октаэдрами соседних слоев через общие атомы кислорода [34].

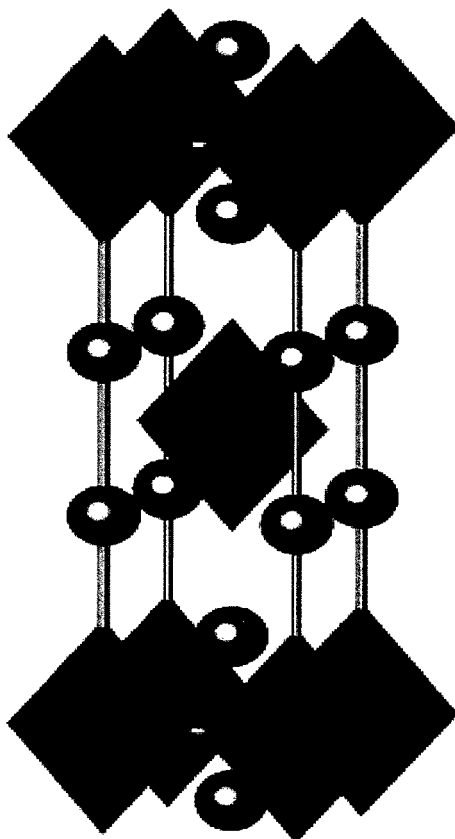


Рис.2. Кристаллическая структура фазы La_2CuO_4

При рассмотрении кристаллической структуры фазы R123, необходимо выделить следующие структурные элементы. Атомы Cu2 заключены в пирамиду с почти квадратным основанием, образованную атомами кислорода O3, O4 и O5 (Рис.3), при этом длины связей медь-кислород в плоскости CuO_2 ($\sim 1.93\text{-}1.96\text{\AA}$) существенно меньше, чем между Cu2 и кислородом в позиции O3 ($\sim 2.30\text{\AA}$). Между соседними пирамидами через общие атомы кислорода осуществляется взаимодействие, что так же как и в случае фазы $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$

позволяет говорить о наличии в структуре перпендикулярно к оси c слоев CuO_2 из связанных вершинами плоских групп CuO_4 с сильным медь-кислородным взаимодействием.

Таким образом, необходимо отметить, что общим структурным элементом во всех рассматриваемых сверхпроводящих фазах является медь-кислородный слой CuO_2 , и, в настоящее время, именно его считают ответственным за сверхпроводимость в сложных купратах.

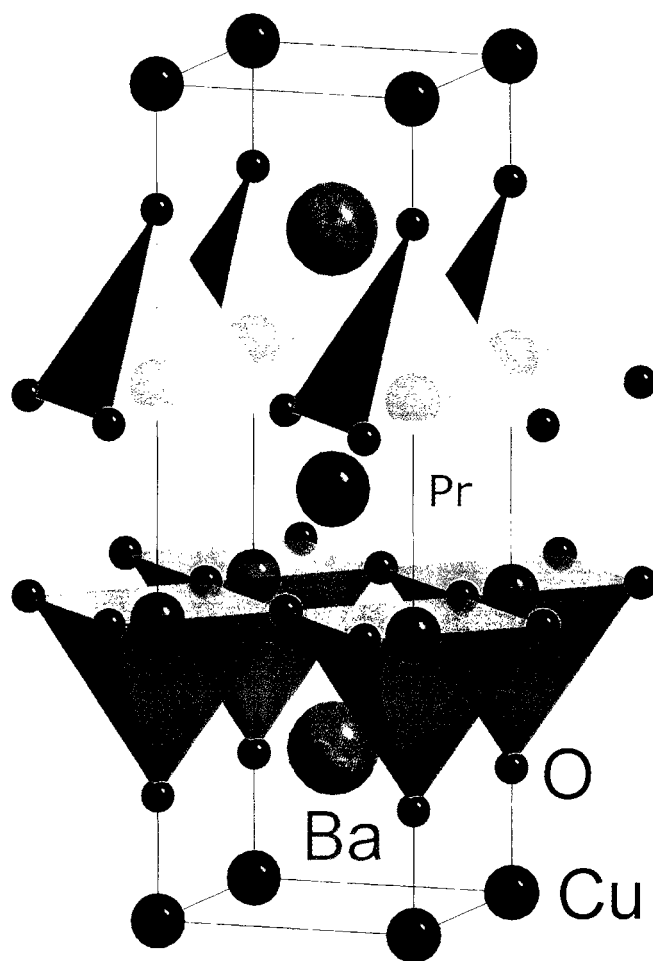


Рис.3. Кристаллическая структура фазы Pr123 .

Электроны атомов меди ($3d_{x^2-y^2}$) и кислорода ($2p_{x,y}$), образующие связи в таком слое, делокализованы, т.е. не принадлежат какому-либо из

атомов слоя. Поэтому соединения, содержащие в своих структурах слои CuO_2 , могут иметь металлический тип проводимости. Сверхпроводимость при температурах ниже критической возникает при “допировании” слоев CuO_2 оптимальным количеством носителей заряда, которое происходит при упорядочении кислородных атомов и вакансий по достижении ВТСП-фазой определенной кислородной стехиометрии, при гетеровалентном легировании, при приложении внешнего давления и т.д. [35-37]. Экспериментально установлено, что для возникновения сверхпроводимости в рассматриваемых фазах необходимо, чтобы формальная степень окисления меди в слоях с обобщенными электронами немного отличалась от +2 и находилась в диапазоне от +2,05 до +2,25. Другим важным параметром, определяющим сверхпроводящие свойства, является длина связи между атомами меди и кислорода в слое CuO_2 , которая должна быть в интервале 1.9-1.97 Å при расстоянии между ближайшими атомами меди 3.80-3.94 Å. Атомы меди могут быть также связаны с атомами кислорода, расположенными в соседних слоях, однако эти связи должны быть существенно длиннее и превышать 2,2 Å. Другими словами, в структурах сверхпроводящих купратов реализуются неравноценные химические связи: сильные связи в плоскости слоя CuO_2 и значительно более слабые - перпендикулярно этим слоям. Как следствие, эти структуры являются слоистыми, в то время как каркасные, сложные оксиды меди - перовскиты MBO_3 с химическими связями, равноценными в трех направлениях, сверхпроводниками не

являются.

Решающая роль плоскости CuO_2 в возникновении сверхпроводимости подтверждена также работами, посвященными выявлению взаимосвязи между структурными искажениями в этой плоскости и появлением сверхпроводимости в фазах R123 [38-41]. Так, Chmaissem и др., исследуя свойства фаз R123, наблюдали [38], что T_c и угол искажения плоскостей CuO_2 (то есть смещения атомов кислорода из плоскости CuO_2) достигают максимальных значений при одном и том же значении кислородной нестехиометрии. Полученный факт авторы объясняют тем, что искажение плоскостей изменяет расстояние между ними и, таким образом, модулирует амплитуду межслойного туннелирования пар. Именно поэтому при изменении содержания кислорода значения T_c и угла искажения плоскостей CuO_2 изменяются симбатно.

Важным отличием структуры фазы Y123 по сравнению с фазой $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ является наличие в ней дополнительного взаимодействия между соседними слоями CuO_2 , которое осуществляется через цепочки Cu1-O1 [35]. Необходимо отметить, что наличие таких цепочек Cu-O характерно только в случае ромбического искажения фазы Y123. По мере уменьшения содержания кислорода, параллельно с уменьшением сверхпроводящих свойств, происходит разрушение цепочек Cu1-O1, так что в тетрагональной несверхпроводящей фазе последние полностью отсутствуют.

В литературе имеется ряд работ, в которых показано, что цепочки Cu-O играют активную роль при возникновении сверхпроводимости в фазах R123 и именно их отсутствием авторы объясняют низкие значения T_c в купратах $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ [2,35].

Согласно модели “переноса заряда” [42], дырки “поставляются” в плоскость CuO_2 из цепочек Cu-O, которые являются своеобразным “зарядовым резервуаром”. Существует некоторая определяемая числом атомов кислорода критическая длина цепочек Cu-O, меньше которой невозможен перенос заряда в плоскость CuO_2 ($l=3$, где l – число атомов кислорода в цепочке). Число дырок, которое переносится в плоскость CuO_2 одним атомом кислорода из цепочек $\varepsilon=(l - 2)/4l$. В работе [43] построена зависимость $\varepsilon(l)$ из которой видно, что эффективность легирования увеличивается при увеличении l , достигая в пределе значения 0.25. Это значение ε , по-видимому, является оптимальным для фаз R123.

Таким образом, «исторический» и структурный анализ семейств ВТСП не только помогает найти общий подход к описанию явления ВТСП, но и способствует целенаправленному поиску новых сверхпроводников и их химическому дизайну.

2.2.2. Влияние редкоземельного элемента на структурные особенности РЗЭ-бариевых купратов

2.2.2.1. Периодичность свойств редкоземельных элементов

В отличие от соединений $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$, для которых полное замещение лантана на другие лантаниды приводит к образованию тетрагональных несверхпроводящих фаз, замещение Y в Y123 на любые лантаниды кроме Ce, Tb и Pr приводит к образованию сверхпроводящих фаз состава $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$. Церий и тербий таких фаз не образуют вовсе, а празеодимовая фаза Pr123 занимает особое положение, что проявляется в значительных трудностях при получении в ней сверхпроводящих свойств. Можно утверждать, что структура и свойства фаз R123 тесно связаны с общими закономерностями электронного строения в ряду элементов Y, La, Ce, Pr, Nd, ... Lu.

По мере перехода от одного лантанида к другому заряд ядра возрастает, но, вследствие особой формы 4 *f*-орбиталей, *f*-электроны относительно слабо экранируют друг друга, что вызывает сжатие всей 4*f*-оболочки, а также сжатие верхних 5*s*- и 5*p*-оболочек, которые собственно и определяют кристаллографический размер иона лантанида Ln^{3+} [44] (так называемое «лантанидное» сжатие, Табл.1). Необходимо отметить, что 4*f*-оболочка сжимается быстрее, чем сокращаются межатомные расстояния [45]. Это приводит к относительному «заглублению» 4*f*-оболочки и уменьшению степени ее

участия в связях по ряду La-Lu (f -вырождение) [44].

Таблица 1.

Электронные конфигурации атомов и свойства лантанидов.

R	Электр. конф.	Ст.ок.	$r(\text{Ln}^{3+})^*$	Ln(III)/L $n(\text{IV})\text{B}$	IЗ, эВ
La	d^1s^2	+3	1.04	-----	19.18
Ce	$d^1f^1s^2$	+3(+4)	1.02	1.8	20.20
Pr	f^3s^2	+3 (+4)	1.00	3.4	21.62
Nd	f^4s^2	+3	0.99	4.6	22.10
Sm	f^6s^2	+3 (+2)	0.97	5.2	23.10
Eu	f^7s^2	+3 (+2)	0.97	6.4	24.92
Gd	$f^7d^1s^2$	+3	0.94	7.9	20.63
Tb	f^9s^2	+3 (+4)	0.89	3.3	21.91
Dy	$f^{10}s^2$	+3	0.88	5.0	22.80
Ho	$f^{11}s^2$	+3	0.86	6.2	22.84
Er	$f^{12}s^2$	+3	0.85	6.1	22.74
Yb	$f^{14}s^2$	+3 (+2)	0.81	7.1	25.03

Прим.: * по шкале Белова

Заглубление $4f$ -оболочки, а, следовательно, и ее влияние на свойства РЗЭ происходит неравномерно: заметно быстрее до гадолиния, чем после него. По-видимому, это связано с тем, что в ряду РЗЭ вплоть до Gd увеличиваются обменные взаимодействия между неспаренными электронами, число которых до Gd увеличивается, а

после – уменьшается. Это приводит [46] к так называемому гадолиниевому излому, проявляемому в аномальном изменении свойств элементов в районе Gd («вторичная периодичность»).

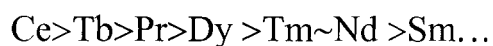
В настоящее время установлена общая закономерность, согласно которой ряд РЗЭ разбивается на четыре сегмента. Внутри каждого из них обычно наблюдается относительно гладкое изменение свойств, а на границах, приходящихся на половину ряда и на середины каждой половины, возможны скачкообразные изменения свойств.

Наиболее четко тетрадный характер изменения свойств в ряду РЗЭ проявляется на атомных параметрах - потенциалах ионизации и значениях ионных радиусов.

Как следует из электронных конфигураций атомов, все лантаниды и иттрий образуют ионы R^{3+} . Некоторые лантаниды встречаются и в других степенях окисления, хотя последние практически всегда (за исключением составляет Ce и Tb) менее устойчивы. Наличие состояний окисления II и IV можно связать с электронным строением, если предположить, что вакантная, заполненная наполовину и заполненная полностью f-оболочки обладают особой устойчивостью (поэтому Y, La, Lu и Gd образуют только ионы R^{3+}) [48]. При химических превращениях все пять перечисленных элементов теряют не менее трех электронов, так как ионы R^{+} и R^{2+} имели бы значительно больший радиус, чем ионы R^{3+} , и поэтому затраты на дополнительную ионизацию двух- или однозарядного иона вполне компенсируются выигрышем в энергии решетки иона R^{3+} , имеющего меньший радиус,

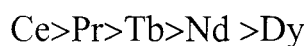
чем ионы R^+ и R^{2+} . Наиболее устойчивые ионы R^{2+} и R^{4+} образуют элементы, приобретающие при этом конфигурации $4f^0$, $4f^7$ и $4f^{14}$, что может также служить определенным доказательством особой устойчивости этих электронных конфигураций для ионов лантанидов. Однако этот аргумент становится менее убедительным, если обратить внимание на то, что самарий и туллий в состоянии R^{2+} имеют конфигурации f^6 и f^{13} , но не образуют ионов R^+ , тогда как празеодим и неодим образуют ионы R^{4+} с конфигурациями f^1 и f^2 , но не бывают пяти- и шестивалентны. Как известно, состояния Sm^{II} , Pr^{IV} и особенно Nd^{IV} действительно очень неустойчивы (Pr^{IV} - очень сильный окислитель, потенциал пары Pr^{IV}/Pr^{III} равен +2,9 В), и конфигурации $4f^0$, $4f^7$ и $4f^{14}$, по-видимому, реально не достигаются. Следовательно, можно сделать вывод, что хотя конфигурации $4f^0$, $4f^7$ и $4f^{14}$ действительно очень устойчивы, стабильность состояний окисления в не меньшей степени определяется и другими факторами, например, термодинамическими и кинетическими.

В работе [47] решался вопрос об использовании количественных критериев стабильности четырехвалентных РЗЭ. Совокупность экспериментальных данных [47] позволяет записать следующую последовательность понижения термической стабильности (на примере фторидов) $Ln(IV)$:



Эта последовательность отражает также и сравнительную устойчивость высшей валентной формы в твердых соединениях.

Вопрос о стабильности оксидов Ln(IV) рассматривался неоднократно (см., например, [49]), хотя систематические данные об их свойствах отсутствуют. Наиболее часто можно встретить следующую последовательность уменьшения стабильности оксидов Ln(IV):



Свойства всех соединений РЗЭ, в том числе и сложных купратов бария с РЗЭ, связаны с эффектом лантанидного сжатия и «вторичной периодичности» в семействе этих элементов. Необходимо отметить также, что из всех редкоземельных элементов, именно празеодим, церий и тербий наиболее склонны к проявлению степени окисления +4, что, по-видимому, может служить причиной для проявления аномалий в поведении соединений этих элементов.

Таким образом, празеодим занимает особое положение в ряду редкоземельных элементов, так как, с одной стороны, особенности его электронной структуры и ионный радиус не препятствуют образованию фазы со структурой, аналогичной фазам R123 (как в случае Tb и Ce), а с другой стороны, из всех элементов, образующих такие фазы, празеодим проявляет максимальную склонность к степени окисления +4. Такое положение празеодима, по-видимому, должно привести и к появлению аномальных свойств в системах, содержащих сложные купраты празеодима-бария, так как в этих системах возможно появление новых фаз, содержащих празеодим в степени окисления +4, а также изменение способов триангуляции в таких системах.

2.2.2.2. Анализ кристаллической структуры фаз R123

Как было сказано выше, в отличие от лантановой фазы, в которой замена лантана на другие редкоземельные аналоги приводит к разрушению сверхпроводимости, замещение иттрия в фазе Y123 на большинство редкоземельных элементов приводит к образованию сверхпроводящих фаз состава $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, где $\text{R}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$. В ряде работ [50-52] авторы упоминают о сходстве кристаллических структур фаз R123, включая празеодимовую фазу, которая, как известно, не обладает сверхпроводящими свойствами. Однако такой подход нельзя считать корректным, так как подробный анализ зависимости структурных параметров фаз R123 от ионного радиуса редкоземельного элемента R^{3+} позволяет выделить ряд аномальных отклонений от общих зависимостей в случае фазы Pr123.

На рисунке 4 представлена зависимость параметра элементарной ячейки c в структуре R123 от величины ионного радиуса редкоземельного элемента. Нетрудно заметить, что в случае фазы Pr123 значение рассматриваемого параметра выпадает из хода общей зависимости.

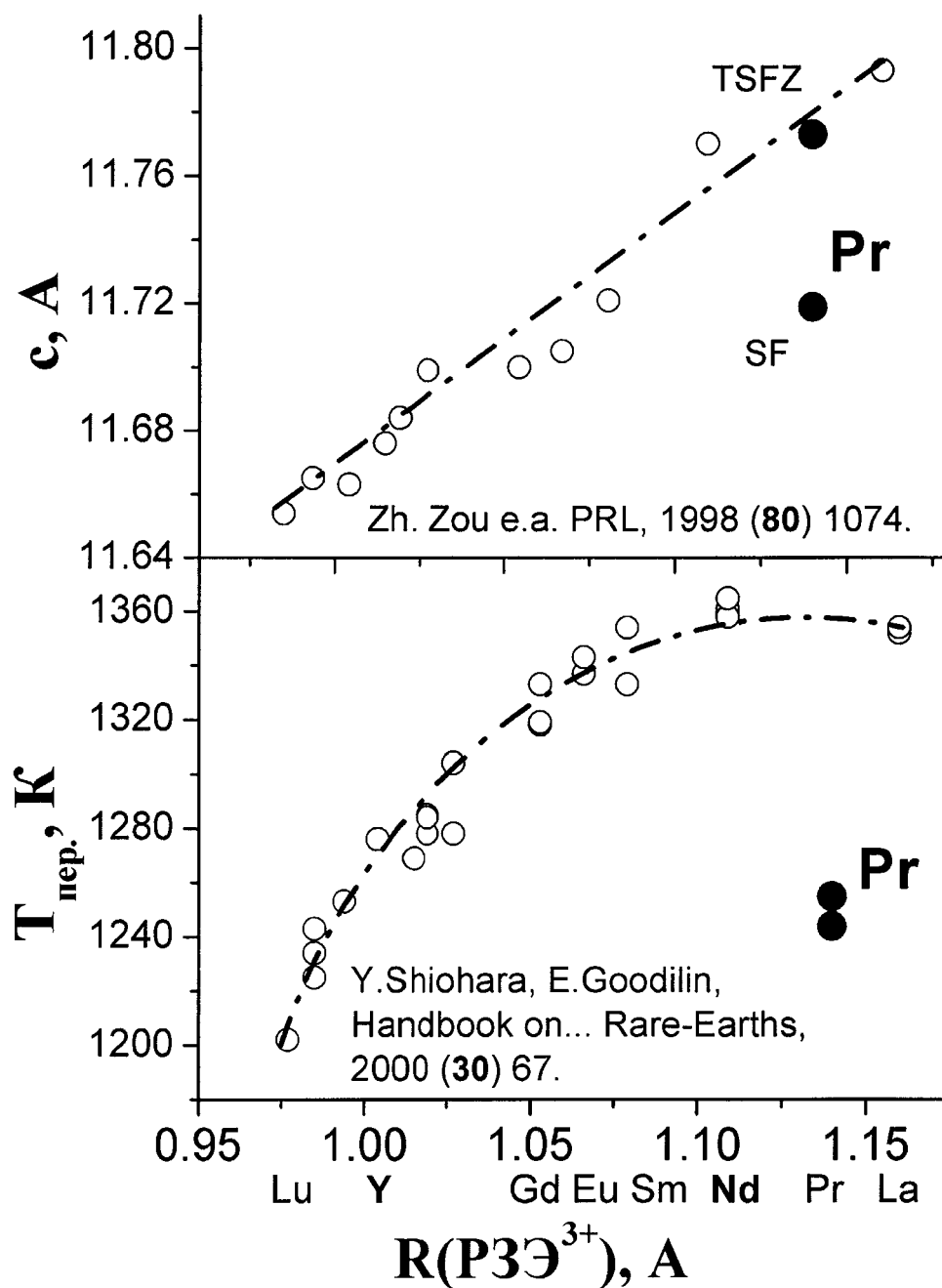


Рис. 4. Зависимость параметра элементарной ячейки «с» и температуры перетектического распада R123 от ионного радиуса P3Э

Уменьшение параметра c в фазе Pr123 происходит из-за anomalно короткого, по сравнению с другими фазами R123, расстояния между празеодимом и плоскостями CuO_2 , то есть в случае празеодима

происходит сжатие структурного блока $\text{CuO}_2 - \text{Pr} - \text{CuO}_2$. Об этом свидетельствует уменьшение расстояния $\text{Pr}-\text{O}(2)$, а также увеличение угла $\text{O}(2)-\text{Pr}-\text{O}(2)$ в этом структурном блоке [53].

В связи с этим, интересно отметить, что в работах [53,54,57] предполагается взаимосвязь между зигзагообразной формой цепочек CuO_{1-x} (так называемой гофрировкой слоев $\text{Cu}-\text{O}$) и наличием сверхпроводящих свойств в фазах R123 . Зигзагообразная форма цепочек в этих фазах возникает вследствие отклонения кислородных атомов в позициях $\text{O}(1)$ от идеальных положений [54]. Можно предположить, что такое смещение происходит из-за недостаточного расстояния $\text{Cu}(1) - \text{Cu}(1)$, в результате чего оптимальная длина связи $\text{Cu}(1) - \text{O}(1)$ больше чем половина расстояния $\text{Cu}(1) - \text{Cu}(1)$. Значение параметра b для фазы Pr123 составляет $3.93 \text{ \AA}$, и эта величина больше удвоенного значения оптимальной длины связи $\text{Cu}(1) - \text{O}(1)$ равного, по данным работы [53], $1.947 \cdot 2 = 3.894 \text{ \AA}$.

Таким образом, можно предположить, что аномально высокое значение параметра b в структуре фазы Pr123 приводит к выпрямлению цепочек $\text{Cu}-\text{O}$. Интересно, что к такому же выводу, но уже на основании данных мессбауэровской спектроскопии на образцах состава $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, пришли авторы работы [56].

2.2.2.3 Модели подавления сверхпроводящих свойств в фазе Pr123

Предложено несколько моделей, объясняющих разрушение сверхпроводимости в фазе Pr123, и различия между ними не всегда очевидны.

В большом числе работ [58-64], посвященном выявлению причин отсутствия в фазе Pr123 сверхпроводящих свойств, авторы полагают, что подавление сверхпроводимости связано с **антиструктурным разупорядочением и образованием дефектов Pr_{Ba}**. К сожалению, стандартные рентгеновские методы и метод нейтронной дифракции не могут дать информации о заселенности Pr/Ba позиций, так как у Pr и Ba очень похожи такие параметры, как фактор рассеяния рентгеновских лучей и длина рассеяния нейтронов. С другой стороны, спектроскопические методы не обладают достаточной чувствительностью [59].

В качестве основных доказательств существования дефектов Pr_{Ba} рассматривают следующие [60]:

- 1) Параметр оси “с” в фазе Pr123 существенно меньше, чем этого можно было бы ожидать из общего хода зависимости параметра “с” от радиуса редкоземельного элемента (рис.4), что связывают с меньшим ионным радиусом Pr³⁺ по сравнению с ионным радиусом бария Ba²⁺.
- 2) Температура Нееля для празеодима в фазе Pr123 намного выше чем у других редкоземельных элементов в фазах R123, что

объясняется более коротким эффективным средним значением расстояния Pr-Pr.

- 3) Кислородные позиции O(5) заполнены, так как дополнительный кислород необходим для компенсации дисбаланса заряда при неизоэлектронном замещении.

Предложены различные механизмы разрушения сверхпроводимости дефектами Pr_{Ba}. Ряд авторов предполагает, что катионное разупорядочение приводит к так называемому “pair-breaking” эффекту – эффекту разрушения куперовских пар [60,62]. При этом Pr находится в степени окисления +3, а разрушение сверхпроводимости происходит вследствие сильного обменного взаимодействия магнитных моментов Pr4f и дырок в плоскости CuO₂. Эта модель находится в противоречии с фактом существования сверхпроводящих фаз Gd123 и Sm123, так как магнитный момент Gd и Sm превышает магнитный момент Pr.

Другая модель разрушения сверхпроводимости в Pr123 базируется на том, что **ионы празеодима, занимающие позиции бария имеют степень окисления +4** [65-70], вследствие чего уменьшается число подвижных дырок, концентрация которых для возникновения сверхпроводимости строго определена [57].

Чтобы сделать выбор в пользу одной из предложенных моделей, необходима достоверная информация о заселенности Pr/Ba позиций, а также о степени окисления Pr в фазе Pr123. Однако, как уже обсуждалось выше, получение такой информации экспериментальным

путем является достаточно трудной задачей из-за близости соответствующих параметров Ba и Pr. Возможным решением проблемы может стать совместный анализ спектроскопических данных с данными резонансного рентгеновского рассеяния. В работе [76] приводятся спектры края полосы поглощения рентгеновских лучей (XANES - X-ray-absorption near-edge structure) для края полосы поглощения Pr L_3 на образцах состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$. Показано, что в фазе Pr123 количество атомов Pr, находящихся в позициях Ba составляет $6 \pm 2\%$. Если предположить, что эти атомы Pr находятся в степени окисления +4, максимальное число дырок, которое может быть заполнено в этом случае $n=0.12$ на одну ячейку. Это, по крайней мере, в два раза меньше, чем число дырок, переносимых от цепочек к плоскости CuO_2 , при переходе от не окисленного состава $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ к полностью окисленному $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Следовательно, модель подавления сверхпроводимости в фазе Pr123, связанную с наличием Pr(+4) в позиции Ba, следует исключить из рассмотрения. Авторы делают вывод, что за разрушение сверхпроводящих свойств в фазе Pr123 ответственна локализация атомами Pr подвижных носителей заряда в результате сильной гибридизации между Pr4f и O2p орбиталями. Доказательством аномально сильного взаимодействия между празеодимом и плоскостями CuO_2 может служить уменьшение параметра c в структуре Pr123 по сравнению с другими R123 (Рис.4). К такому же выводу о подавлении сверхпроводимости из-за сильной Pr4f - O2p гибридизации приходят и авторы работ [74-77].

Здесь необходимо упомянуть работы, стоящие отдельной группой [72,73], авторы которых рассматривают **гибридизацию между электронными состояниями Pr4f и O2p** в качестве основной причины подавления сверхпроводящих свойств в фазе Pr123, однако высказывают предположение, что катионное разупорядочение между Pr^{3+} и Ba^{2+} приводит к ослаблению такой гибридации, а, следовательно, препятствует подавлению празеодимом сверхпроводящих свойств. Так, в работе [72] показано, что при увеличении степени замещения x в $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ происходит внедрение в структуру дополнительных атомов кислорода в позицию O(5), что в свою очередь, приводит к подтягиванию к цепочкам CuO соседних с ними слоев (Ba/Pr)O, а также и плоскостей CuO_2 , вызывая увеличение расстояния Pr-O(2,3). Как следствие должно происходить ослабление гибридации между электронными состояниями Pr4f и O2p, а, следовательно, уменьшение числа локализованных носителей заряда в слое CuO_2 .

Как правило, при синтезе фазы Pr123ss в качестве источника празеодима используют оксид празеодима Pr_6O_{11} , в котором празеодим присутствует как в степени окисления +3, так и в степени окисления +4. Соотношение этих двух оксидов зависит от температуры и парциального давления кислорода, так как известно, что при высоких температурах и при низких парциальных давлениях кислорода оксид празеодима (IV) не устойчив и распадается с образованием Pr_2O_3 . По-видимому, в условиях синтеза в структуре присутствует празеодим в

степени окисления +3, но при медленном охлаждении часть празеодима может переходить в состояние +4 [70]. В литературе имеется большое число работ, посвященных определению степени окисления празеодима в фазе Pr123 [68,70,72,], однако к единому мнению авторы так и не пришли. Наряду с работами, в которых степень окисления празеодима определена равной +4 [68], присутствуют и работы, авторы которых убеждены, что степень окисления празеодима в Pr123 не превышает +3 [72,73]. Некоторые исследователи считают, что Pr в фазе Pr123 проявляет промежуточную между +3 и +4 степень окисления, иначе говоря, часть ионов находятся в степени окисления +3, а другая часть – в степени окисления +4. В работе [65] приведены результаты мессбауэровской спектроскопии Pr123, причем в качестве зондовых атомов использовался ^{141}Pr , и показано, что степень окисления празеодима в Pr123 составляет +3.4. В работе [69] исследованы магнитные, транспортные и структурные свойства $\text{Ho}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 < x < 1$) и показано, что степень окисления празеодима, независимо от величины x , составляет +3.86. Этому выводу противоречат авторы работы [66], утверждающие на основании данных фотоэлектронной спектроскопии $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, что в указанном твердом растворе сосуществуют Pr(+3) и Pr(+4), причем содержание ионов Pr(+4) в структуре увеличивается при увеличении общего содержания празеодима (x). Аналогичный результат получен и в работе [77], в которой на основании экспериментов по комптоновскому рассеянию рентгеновских лучей высокой энергии для фазы Pr123, делается вывод

о наличии части ионов празеодима в степени окисления +4. К такому же выводу о промежуточной степени окисления празеодима в фазе Pr123 приходят и авторы работ [67,68].

Необходимо отметить, что четкой границы между перечисленными механизмами не существует и авторы [55] настаивают на том, что наблюдающееся подавление сверхпроводящих свойств в фазе Pr123 является результатом одновременного проявления нескольких факторов.

На Рис.5 приведены экспериментально полученная зависимость T_c от x для $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ [55], а также аналогичные зависимости, рассчитанные с использованием различных моделей подавления T_c празеодимом в фазе (Y,Pr)123, включая модель заполнения дырок, модель локализации дырок и модель разрушения куперовских пар. Можно видеть, что при использовании любой модели хорошего совпадения экспериментальных и рассчитанных зависимостей не достигается.

Так, в случае использования только модели локализации дырок наблюдается очень резкое падение T_c (пунктирная кривая), в то время как при отдельном рассмотрении модели заполнения дырок, напротив, падение T_c происходит намного медленней (точечная кривая), чем это наблюдается в эксперименте (незакрашенные окружности). Зависимость, полученная из отдельно рассматриваемого механизма подавления сверхпроводимости вследствие разрушения куперовских пар, представлена на рисунке сплошной линией, видно, что имеется хорошее совпадение в области $x > 0.4$, но этот механизм не в состоянии объяснить плато, наблюдающееся при значениях $x < 0.1$. Исходя из

вышесказанного авторы работы [55] делают вывод о том, что за подавление сверхпроводящих свойств в фазе Pr123 отвечает не один, а несколько механизмов. Так, в области небольших значений x (<0.1) преобладает механизм заполнения дырок, затем, в области $0.1 \leq x \leq 0.5$, T_c падает быстро и практически линейно, что, по-видимому, отражает комбинацию модели заполнения дырок и модели разрушения куперовских пар. Наконец, на последнем участке кривой, характеризующемся быстрым падением значения T_c до 0 при $x \sim 0.55$, основную роль играет разрушение куперовских пар.

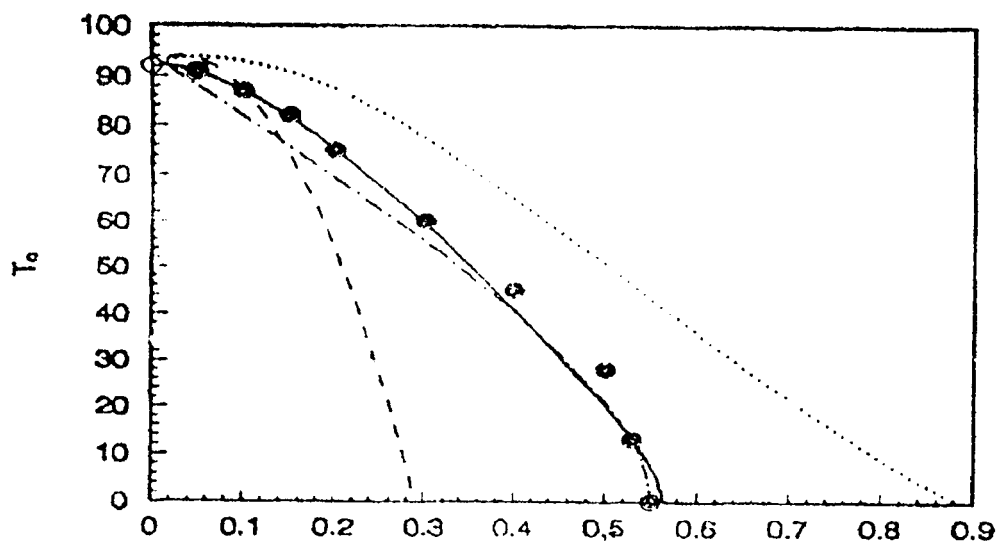


Рис.5. Зависимость T_c от x , а также аналогичные зависимости, рассчитанные с использованием различных моделей подавления T_c празеодимом в фазе Pr123, включая модель заполнения дырок, модель локализации дырок и модель разрушения куперовских пар (точечная, пунктирная, сплошная линии соответственно, незакрашенными окружностями нанесены экспериментальные точки).

Итак, в литературе нет единого мнения о механизме подавления празеодимом сверхпроводящих свойств в фазе Pr123. Более того, многие работы являются взаимоисключающими. Наблюдается

различие и во мнениях о принципиальной возможности получения сверхпроводящих образцов Pr123 . Так, авторы, объясняющие подавление сверхпроводимости катионным разупорядочением в структуре или наличием празеодима в степени окисления +4, считают, что получение сверхпроводящих образцов Pr123 возможно при проведении синтеза в условиях, препятствующих возникновению названных причин. Другие авторы придерживаются точки зрения о решающей роли гибридизации $\text{Pr}4f - \text{O}2p$ орбиталей, и, как следствие, локализации подвижных носителей заряда, не считает возможным получение сверхпроводящих образцов фазы Pr123 .

2.3. Фазовые соотношения в системах R-Ba-Cu-O

Фазовые диаграммы являются геометрическим образом состояния фаз и их взаимоотношений в зависимости от температуры, давления и концентрации компонентов системы. Очевидно, что экспериментальное исследование надсолидусных фазовых взаимоотношений и создание реалистичных моделей фазовых диаграмм, удовлетворяющих правилу фаз Гиббса и другим фундаментальным термодинамическим требованиям, совершенно необходимы для разработки эффективных методов получения ВТСП-материалов [78]. Традиционные методы твердофазного синтеза фаз R123 оказались малоэффективными при получении ВТСП-материалов с практически приемлемыми свойствами [79]. В связи с этим, совершенно закономерным стало развитие

расплавных технологий, основанных на идее кристаллизации расплавов, осуществляемой в контролируемых условиях, и ведущей к комплексному воздействию на реальную структуру материала.

Для сложных купратных систем остро ощущается недостаток экспериментальных данных, которые позволили бы надежно рассчитать фазовые диаграммы. Экспериментальные фазовые диаграммы, особенно в надсолидусной области, часто представляются как «схематические» или «рабочие», поскольку нередко они не соответствуют правилу фаз Гиббса. При этом Y-Ba-Cu-O и Nd-Ba-Cu-O являются немногочисленными примерами достаточно хорошо исследованных систем, для которых предложены трехмерные [7,8] модели, описывающие фазовые соотношения. Что же касается системы Pr-Ba-Cu-O , то вследствие особых трудностей получения в ней сверхпроводящей фазы, большинство имеющихся в литературе работ посвящено или рассмотрению методов и условий получения сверхпроводящих образцов, или объяснению причин проявления системой аномальных свойств. Фазовые соотношения в системе Pr-Ba-Cu-O изучены недостаточно [9,10].

Тем не менее, можно выделить ряд основных и, безусловно, воспроизводимых наблюдений, представляющих несомненный интерес. Важным также представляется сравнительный анализ фазовых диаграмм системы Y-Ba-Cu-O , являющейся сейчас наиболее изученной, модельной системы Nd-Ba-Cu-O , демонстрирующей наиболее характерные черты надсолидусных областей фазовых диаграмм

купратных сверхпроводников и системы Pr-Ba-Cu-O, проявляющей ряд аномальных свойств по сравнению с другими системами R-Ba-Cu-O.

2.3.1. Геометрические факторы и фазовая стабильность

На Рис.6 представлены физические свойства незамещенных R123 фаз в зависимости от их геометрической стабильности, определяемой критерием толерантности Гольдшмидта, то есть в основном ионным радиусом RЗЭ [80]. Очевидны несколько качественных тенденций, связанных с увеличением ионного радиуса RЗЭ:

- рост термической стабильности 123-фаз, характеризуемой температурой перитектического распада,

- рост термодинамической стабильности, непосредственно связанной с энтальпией растворения твердой фазы в расплаве (заданного состава),

- увеличение способности расплава к существованию в пересыщенном состоянии, поскольку становится меньше температурный наклон ликвидуса около температуры перитектического распада, то есть при заданном переохлаждении расплава создается большее пересыщение и большее количество вещества способно переходить из расплава в кристаллическое состояние.

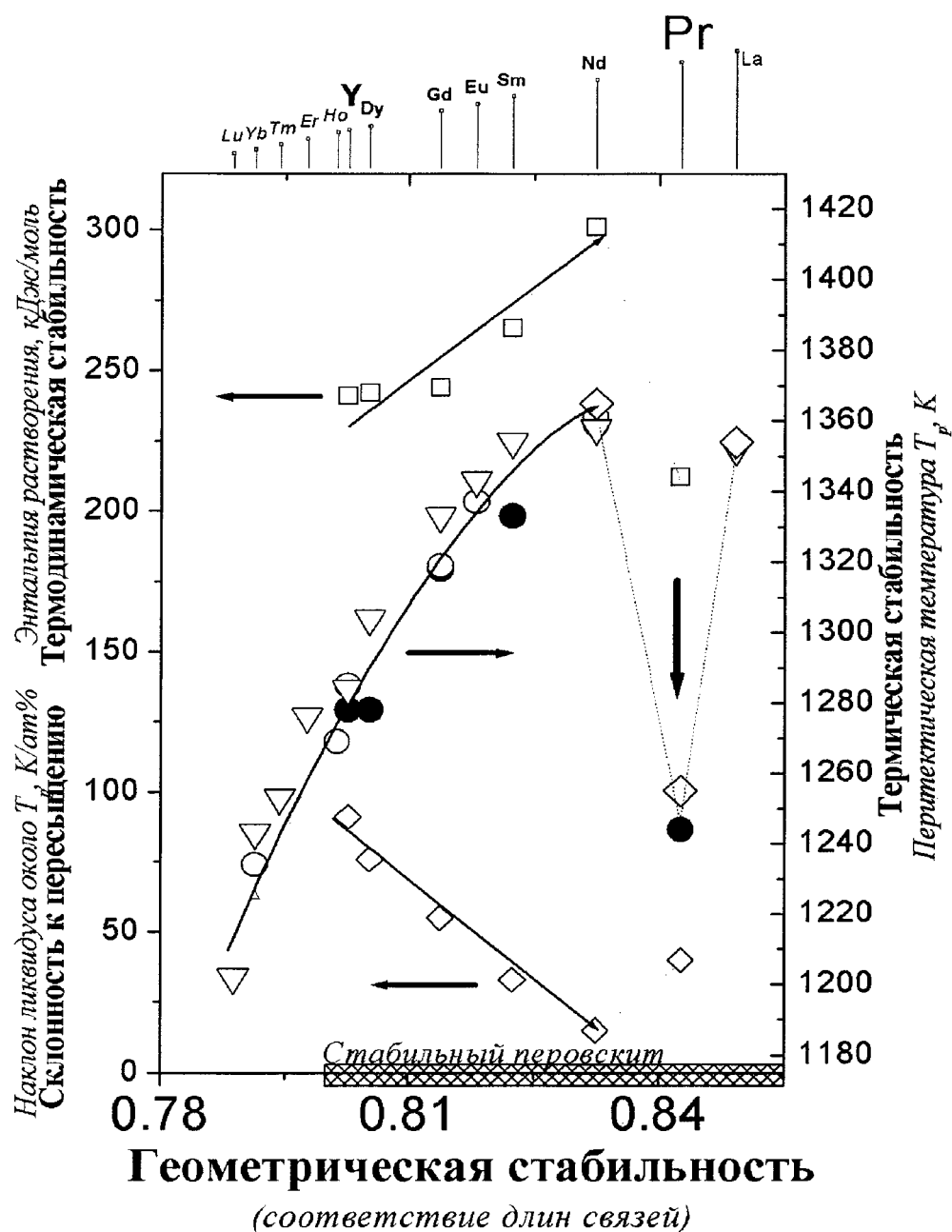


Рис.6. Стабильность РЗЭ-бариевых купратов

Все указанные изменения объясняются стабилизацией решетки дефектного перовскита 123 фаз при вхождении в них ионов РЗЭ с большим ионным радиусом (за исключением празеодима, который демонстрирует аномальное отклонение от общей зависимости). По

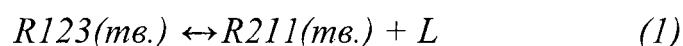
мнению авторов работы [80] в фазах типа $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ действуют два противоположных эффекта - стабилизация структуры по отношению к простым оксидам за счет координации ионов бария в виде полиэдров BaO_{10} и дестабилизация - за счет образования полиэдров RO_8 , CuO_4 и CuO_5 . Малый ионный радиус R^{3+} для "тяжелых" РЗЭ и иона иттрия приводит к "отталкиванию" ионов кислорода в полиэдре меньшего размера (RO_8) и возникновению стерических затруднений.

В качестве последствий такой стабилизации можно отметить следующую цепь взаимосвязанных событий:

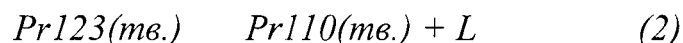
- ◆ повышение «геометрической» стабильности R123 фаз →
- ◆ повышение термической и термодинамической стабильности R123 фаз →
- ◆ повышение температуры перитектического распада и увеличение энтальпии растворения R123 фаз в расплаве →
- ◆ повышение растворимости РЗЭ и уменьшение наклона ликвидуса вблизи температуры перитектического распада →
- ◆ уменьшение вязкости и ускорение диффузии компонентов в расплаве.

Однако, как видно из Рис.6, для фазы Pr123 значения всех рассматриваемых характеристик (термической стабильности, термодинамической стабильности и способности расплава к существованию в пересыщенном состоянии) выпадают из хода общей зависимости. По-видимому, одной из причин аномального поведения фазы Pr123, является изменение способа триангуляций системы Pr-Ba-Cu-O по сравнению с остальными редкоземельными системами R-Ba-

Cu-O (R=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho), вызванное появлением новой фазы – PrBaO₃, в которой празеодим присутствует в степени окисления +4. Следовательно, другой вид принимает и перитектическая реакция с участием фазы Pr123. Так, в случае фаз R123, приведенная на рис.6 температура Т_р соответствует реакции, протекающей по схеме:



В случае Nd123 образуется изоструктурная R211 фаза Nd422, а для фазы Pr123 значение Т_р соответствует реакции:



2.3.2. Квазибинарные системы.

BaO-CuO

В богатой медью области системы BaO-CuO предполагают существование двух купратов с соотношением Ba:Cu = 2:3 и 3:5. Эти купраты, как и BaCuO₂, могут формально рассматриваться как соединения, принадлежащие системе BaO-CuO-"Cu₂O₃", поскольку обладают достаточно широкой областью гомогенности по кислороду [81]. При повышении температуры, а также при понижении Р_{о₂} купраты Ba₂Cu₃O₅ и Ba₃Cu₅O₈ распадаются с выделением CuO и образованием

купрата BaCuO_2 , устойчивого на воздухе до $\approx 1015^\circ\text{C}$, когда происходит его плавление с выделением кислорода [82].

В богатой барием области системы BaO-CuO выделяют купрат бария состава Ba_2CuO_3 , который при высоких Po_2 термически устойчив. Единственной фазой, стабильной при пониженных парциальных давлениях кислорода и (или) при высоких температурах является куприт BaCu_2O_2 , содержащий одновалентную медь.

$\text{R}_2\text{O}_3\text{-CuO}$

При рассмотрении систем, включающих оксиды редкоземельных элементов R_2O_3 , эффект влияния геометрических факторов становится еще нагляднее. Так, двойные системы $\text{R}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ можно условно разделить на две группы в зависимости от размера ионного радиуса редкоземельного элемента R^{3+} - системы $\text{R}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ с “большими” редкоземельными элементами (La-Nd) и системы с редкоземельными элементами с меньшими значениями ионных радиусов или иттрием.

В двойных системах, включающих оксиды редкоземельных элементов начала ряда (La-Gd) обнаружено одно индивидуальное соединение состава R_2CuO_4 [82], которое плавится инконгруэнтно с образованием оксида R_2O_3 и жидкости. В литературе [82] приводятся следующие значения температур плавления рассматриваемых купратов – 1320°C (La_2CuO_4), 1258°C (Pr_2CuO_4), 1240°C (Nd_2CuO_4), 1214°C (Eu_2CuO_4). Нетрудно заметить, что приведенные значения для температур

плавления купратов R_2CuO_4 монотонно уменьшаются при уменьшении ионного радиуса R^{3+} .

В системах R_2O_3 -CuO, в которых участвуют редкоземельные элементы с меньшими ионными радиусами R^{3+} (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) и иттрий, структурный тип R_2CuO_4 оказывается нестабильным и происходит изменение состава существующего индивидуального соединения на $R_2Cu_2O_5$ [82,83]. Данные по термической устойчивости этих купратов неполны и противоречивы и не позволяют говорить о прямой зависимости этого параметра от величины ионного радиуса R^{3+} .

В системе RO_2 -CuO ($R=Ce, Pr, Tb$) не обнаружено индивидуальных соединений [82].

R_2O_3 -BaO

В двойных системах R_2O_3 -BaO также наблюдается изменение фазовых соотношений в зависимости от величины ионного радиуса РЗЭ. Так, для редкоземельных элементов с большими ионными радиусами R^{3+} (La, Ce, Pr, Nd) в системах R_2O_3 -BaO получено одно индивидуальное соединение состава R_2BaO_4 , которое плавится инконгруэнтно с образованием R_2O_3 и жидкости [82,84]. Приводятся следующие значения температур плавления рассматриваемых соединений – 1845°C (La_2BaO_4), 1750°C (Ce_2BaO_4), 1720°C (Pr_2BaO_4) и 1950°C (Nd_2BaO_4). Однако, по данным [85] характер плавления Nd_2BaO_4 конгруэнтный, возможно именно другим механизмом процесса плавления Nd_2BaO_4 и объясняется

значительно более высокое значение температуры плавления этой фазы по сравнению с ходом общей зависимости $T_{пл}$ от ионного радиуса R^{3+} .

Для иттрия и редкоземельных элементов с меньшими ионными радиусами R^{3+} ($R=Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) в системах R_2O_3 -BaO также существуют соединения состава R_2BaO_4 , но кроме них получены индивидуальные соединения состава $R_4Ba_3O_9$ [86]. При этом показано, что соединения состава $R_4Ba_3O_9$ и Sm_2BaO_4 плавятся конгруэнтно, в то время как R_2BaO_4 (исключая Sm_2BaO_4) распадаются по твердофазному механизму с образованием $R_4Ba_3O_9$ и R_2O_3 .

При переходе к редкоземельным элементам с еще меньшим ионным радиусом R^{3+} ($R=Tm, Yb, Lu$) в системах существует только одно индивидуальное соединение состава $R_4Ba_3O_9$, плавящиеся конгруэнтно при 2200°C ($Yb_4Ba_3O_9$), 2130°C ($Tm_4Ba_3O_9$) и 2210°C ($Lu_4Ba_3O_9$).

Необходимо отметить, что на фазовые соотношения в системах может оказывать влияние не только геометрический фактор, но и способность элементов проявлять различные степени окисления. Так, для трех редкоземельных элементов, способных проявлять помимо степени окисления +3, еще и +4 (Ce, Pr, Tb) в системах R_2O_3 -BaO обнаружены соединения состава $RBaO_3$ [87]. Соединения плавятся конгруэнтно и имеют перовскитоподобную структуру, параметры решетки для фазы $PrBaO_3$ приведены как: $a=6.213 \text{ \AA}$, $b=6.189 \text{ \AA}$, $c=8.732 \text{ \AA}$.

2.3.3. Системы $\text{RO}_{1.5}$ – BaO – CuO .

Наиболее ярким примером изменения фазовых взаимоотношений под влиянием геометрических факторов и степени окисления входящих в систему элементов является наличие трех основных типов квазитройных изотермических сечений фазовых диаграмм для систем R-Ba-Cu-O [88] (Рис.7).

Простейший из них (Рис.7а) характеризуется наличием «точечной фазы» $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, образуемой «тяжелыми» РЗЭ иттриевой подгруппы с наименьшими ионными радиусами (Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), хотя для Yb и Lu фазовые отношения могут иметь ряд особенностей в связи с относительной нестабильностью 123 фаз [89].

Для «легких» РЗЭ с большим ионным радиусом (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) характерно образование твердых растворов типа $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ (Рис.7б), изменение состава несверхпроводящих («вторичных») фаз, играющих существенную роль в процессах перитектического плавления и кристаллизации, а также равновесных триангуляций в зависимости от ионного радиуса и природы РЗЭ. Однако, значительное влияние на фазовые соотношения в системе Pr-Ba-Cu-O оказывает способность празеодима проявлять степень окисления +4, что, как было показано выше, приводит к возникновению в рассматриваемой системе фазы PrBaO_3 . Таким образом, в системе Pr-Ba-Cu-O реализуется третий тип фазовых соотношений (Рис.7в), отличающийся от двух предыдущих отсутствием [90,91] фазы типа 211/422 и наличием PrBaO_3 .

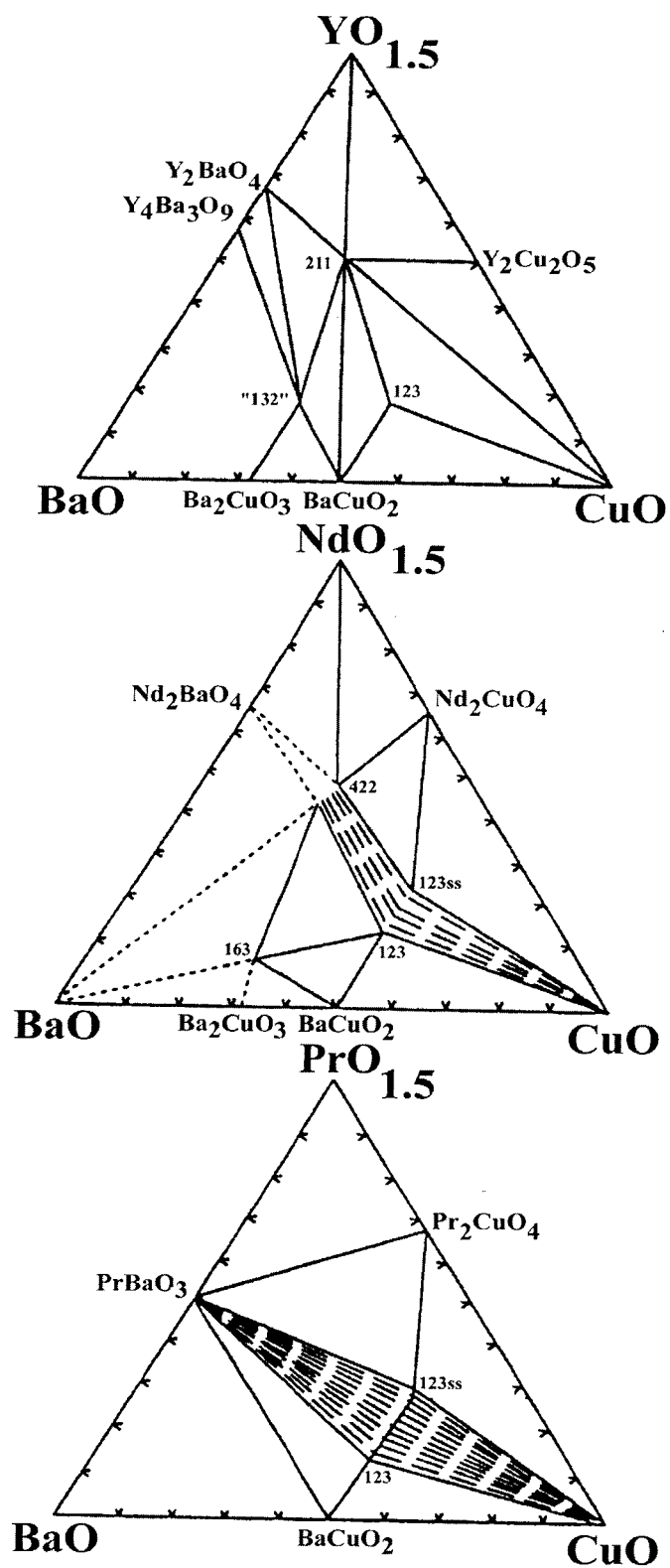


Рис.7. Типы изотермических сечений фазовых диаграмм для различных систем R -Ba-Cu-O ($pO_2 = 0.21$ атм.)

Фаза Pr₁23ss в богатой празеодимом и барием области находится в равновесии с фазой типа PrBaO₃, содержащей Pr(IV). Для систем с РЗЭ, для которых наиболее характерна степень окисления +4 (Ce, Tb), как уже было сказано выше, соединение стехиометрического состава 1:2:3 не образуется [82].

В литературе имеется также ряд работ [79,88], посвященных исследованию фазовых соотношений в квазитройных системах RO_{1.5} – BaO – CuO при пониженных значениях P(O₂). Показано, что в этих условиях происходит сужение области стабильности твердых растворов состава R_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y и ее смещение в сторону более низких степеней замещения. Замещение Ba²⁺ на Pr³⁺ сопровождается внедрением в структуру дополнительного кислорода (позиции O(5)), чтобы компенсировать дополнительный положительный заряд, вызванный неизовалентным замещением в катионной подрешетке. Такая компенсация заряда становится затруднительной при пониженных значениях P(O₂), что приводит к подавлению процесса образования твердых растворов R_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y, и, следовательно, к упорядочению в катионной подрешетке этих фаз. Таким образом, получение стехиометрических составов RBa₂Cu₃O_y с большими ионными радиусами R³⁺ возможно только при использовании атмосферы с пониженным парциальным давлением кислорода.

В работе [88] построено изотермическое сечение фазовой диаграммы Pr-Ba-Cu-O при 880°C и P(O₂) = 10⁻⁴ атм. Уместно отметить, что в этих условиях устойчивы PrBaO₃, Pr₂CuO₄ и куприт бария состава BaCu₂O₂.

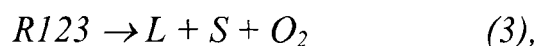
Авторы отмечают сужение области твердых растворов и существование в этих условиях состава со степенью замещения $x = 0.04$.

2.3.4. Особенности политермических сечений.

2.3.4.1. Сечение “ $Ba_3Cu_5O_8$ ” – R_2BaCuO_5 .

Квазибинарные сечения “ $Ba_3Cu_5O_8$ ” – R_2BaCuO_5 для $R=La, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ и Y (“ $Ba_3Cu_5O_8$ ” – $R_4Ba_2Cu_2O_{10}$ для Nd) являются наиболее важными с технологической точки зрения, поскольку фигуративная точка стехиометрического состава 123 принадлежит данному сечению, то есть ВТСП-фазы состава $R123$ могут быть получены прямым взаимодействием фаз 211 (422) и расплава состава $Ba:Cu=3:5$. Подобный подход может значительно упростить рассмотрение превращений в данной системе. Первые следы жидкости в этих системах возникают в районе температур бинарной эвтектики $BaCuO_2-CuO$ ($890^{\circ}C-920^{\circ}C$) и окончательно купрат бария исчезает около $970^{\circ}C$ [82].

В общем виде схема перитектического распада фаз $R123$ может быть описана уравнением:



где L - расплав, S - «вторичные» твердые фазы, O_2 – газообразная фаза (кислород). Таким образом, системы $R_2O_3-BaO-CuO-O_2$ следует

рассматривать как четырехкомпонентные, в которых в точке перитектического распада фаз $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в равновесии находятся четыре фазы, включая две твердые, одну жидкую и одну газообразную. Очевидно, что при подобном подходе парциальное давление кислорода в газовой фазе может быть зафиксировано ($p_{\text{O}_2}=\text{const}$), а также может быть сделано полезное для многих R123-систем упрощение, что газовая фаза состоит из единственного компонента – кислорода, и поэтому общее давление $p_{\text{общ}} = p_{\text{O}_2}$.

Температура перитектического распада фаз R123 (T_p) приведена на рисунке 6. Видно, что величина T_p монотонно увеличивается при увеличении значения ионного радиуса R^{3+} , исключение составляет фаза Pr123 для которой, значение T_p лежит значительно ниже приведенной общей зависимости $T_p(R^{3+})$.

2.3.4.2. Сечение “ BaCu_3O_4 ” – PrBaO_3

Как уже было сказано, в системе Pr-Ba-Cu-O не существует устойчивого соединения состава Pr211 или Pr422, и точечная фаза Pr123, в отличие от рассмотренных выше систем, принадлежит сечению “ BaCu_3O_4 ” – PrBaO_3 [127,128] и может быть получена по уравнению (2).

По данным ДТА и закалочных экспериментов [92] перитектический распад фазы Pr123 происходит при 971°C (975°C по данным [91]), и, как уже отмечалось выше, это значение выпадает из хода общей зависимости $T_p(R^{3+})$. По данным [92], выше 907°C

дифракционные пики фаз BaCuO_2 и CuO исчезают, а вместо них наряду с дифракционными пиками фазы Pr_{123} , появляются пики фазы BaCu_2O_3 , которая сосуществует с жидкостью в этой системе. Двухфазные области $\text{Pr}_{123} + \text{Pr}_{110}$ и $\text{Pr}_{123} + \text{L}$ существуют ниже 971°C , выше этой температуры располагается область $\text{Pr}_{110} + \text{L}$ (Рис.8).

Как показано в работе [93], линия ликвидуса на изотермическом сечении фазовой диаграммы системы $\text{PrO}_y\text{-BaO-CuO}$ может быть задана мольными долями PrO_y и CuO , присутствующими в расплаве ($C_L(\text{Pr})$ и $C_L(\text{Cu})$ соответственно). Тогда мольная доля BaO может быть рассчитана как $C_L(\text{Ba}) = 1 - C_L(\text{Pr}) - C_L(\text{Cu})$. В работе [93] приведен состав жидкости в системе $\text{PrO}_y\text{-BaO-CuO}$ для ряда температур в интервале $965 - 990^\circ\text{C}$. Уместно отметить, что при увеличении температуры полученные зависимости смещаются в область, обогащенную празеодимом.

Tagami et al. [92] исследовали растворимость Pr в расплавах с различным соотношением $\text{Ba}:\text{Cu}$ при различных температурах. Показано, что растворимость Pr увеличивается при повышении температуры и увеличении содержания меди в расплаве. Авторы обращают внимание на наличие изгиба в температурном диапазоне $T = 955\text{-}975^\circ\text{C}$ на всех полученных температурных зависимостях $C_L(\text{Pr})$ и, как в работе [92], авторы связывают этот изгиб с наличием в данном температурном интервале перитектической реакции (2).

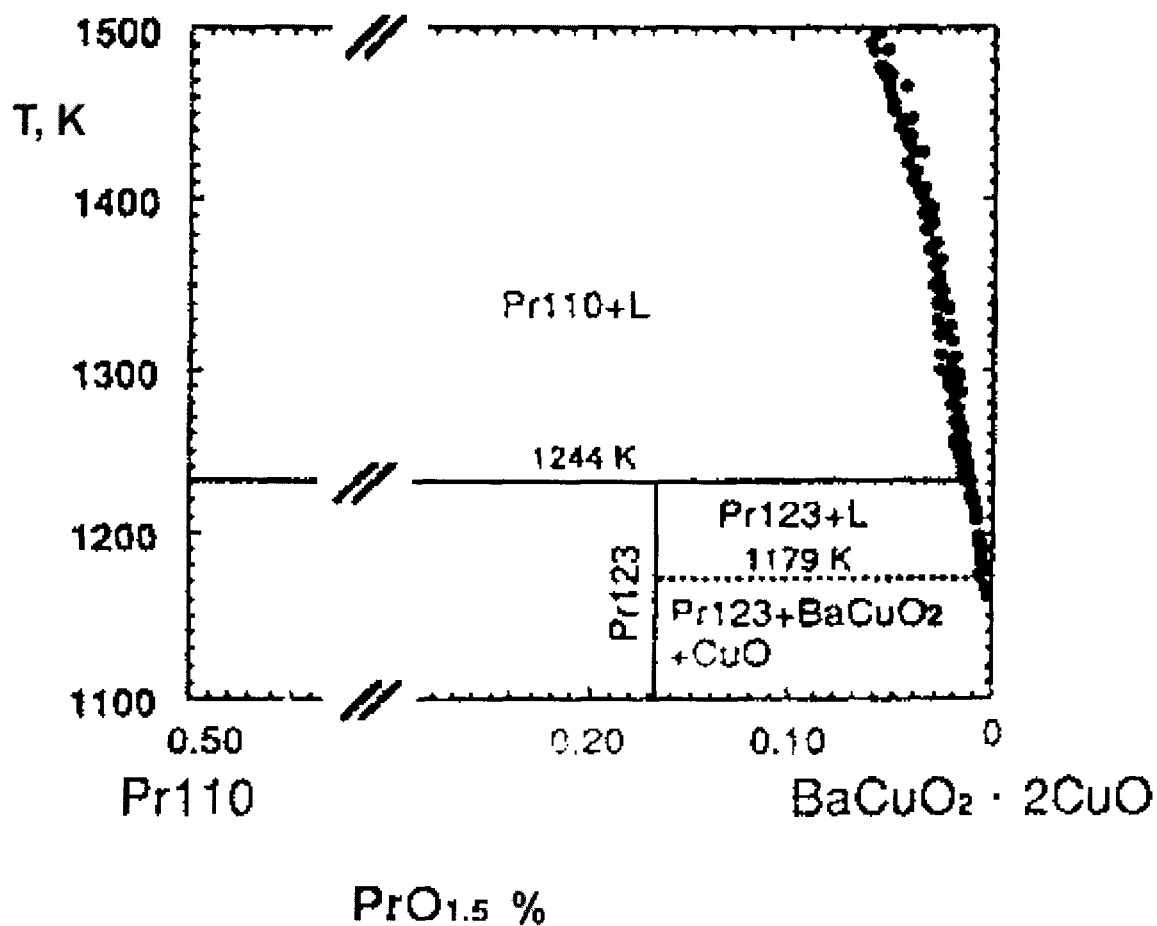


Рис.8. Политермическое сечение $\text{Pr110-BaCu}_3\text{O}_4$

Установлено [92], что в общем случае растворимость оксидов РЗЭ в расплаве становится выше при повышении температуры, парциального давления кислорода, при использовании РЗЭ с большим ионным радиусом, а также расплавов с большим содержанием оксида меди.

Анализ кривых растворимости позволяет оценить ряд важных величин, включая -энтальпию растворения твердой фазы (определяемую из угла наклона ликвидуса),

-температуру перитектического распада твердой фазы (по изгибу на кривой растворимости, поскольку энтальпия растворения различна для фаз 123 и 211 (PrBaO_3)) [93],

-стандартную энергию Гиббса перитектической реакции (при определении пределов растворимости при различных $p\text{O}_2$) [93].

2.3.4.3. Сечение BaCuO_2 -“ $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ”.

Из всех политермических сечений, наиболее интересными, по-видимому, можно считать квазибинарные сечения BaCuO_2 -“ $\text{R}_2\text{CuO}_4+\text{CuO}$ ”, которым полностью принадлежат области соответствующих твердых растворов $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$. Как уже было сказано, образование области твердых растворов характерно для “легких” редкоземельных элементов с большими значениями ионных радиусов R^{3+} - La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, при этом максимально возможная степень замещения Ba^{2+} на R^{3+} уменьшается при уменьшении ионного радиуса редкоземельного элемента и для Dy получена только точечная фаза Dy_{123} [94]. В тоже время, в ряде работ авторы указывают на трудности получения незамещенных фаз R_{123} для $\text{R}=\text{La}$, Nd и Pr [94,95]. Необходимо сразу отметить, что хорошо изученным можно считать только сечение BaCuO_2 -“ $\text{Nd}_2\text{CuO}_4+\text{CuO}$ ” [7,8].

Предельная степень замещения в твердых растворах $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, монотонно-хронологически возрастает [96] по мере увеличения числа исследований, посвященных данной тематике. Основными причинами

неудач в определении истинной предельной степени замещения служат обычно

- (1) использование карбонат–содержащих прекурсоров и формирование оксикарбонатных фаз, а также существенное замедление взаимодействия в целом и понижение однородности образца,
- (2) использование при синтезе атмосферы с низким pO_2 ,
- (3) синтез вне оптимального температурного диапазона,
- (4) игнорирование методов количественного микроанализа и недостаточно корректное применение только одного метода анализа (ДТА или РФА),
- (5) отсутствие детализации состава твердого раствора (все твердые растворы полагаются фазой «336» независимо от реальной степени замещения),
- (6) приписывание сверхструктурным пикам ромбических фаз типа 213 пиков примесных фаз.

Вспользование реагентов BaO_2 , $Ba(NO_3)_2$ или методов химической гомогенизации в комбинации с оптимально выбранным температурным режимом и pO_2 (950-1000°C), а также достаточно длительные (10-50 часов) синтезы позволяют успешно и воспроизводимо получать твердые растворы с предельной степенью замещения [96]. При этом существование фаз типа 213 в случае неодимовой системы систематически доказано с помощью прямого синтеза, роста монокристаллов, химического микроанализа, рентгеноструктурного

анализа, уточнения структуры по данным нейтронной дифракции, СКР, ЯГР [7,8].

Образование твердого раствора состава $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ может быть рассмотрено на основе данных [97,98] по исследованию структуры и свойств образцов с различными степенями замещения x . Это замещение имеет две особенности. Во-первых, оно носит гетеровалентный характер ($R^{3+} \rightarrow Ba^{2+}$), что вызывает перераспределение “дырок” в структуре, а во-вторых, приводит к замещению большего по размеру иона бария на меньший ион редкоземельного элемента (внутреннее «химическое давление») (Табл.1).

Термическая стабильность таких твердых растворов падает [99,100] с увеличением степени замещения x , то есть сжатие структуры может приводить к уменьшению энергии образования кристаллической решетки из-за возникающих внутренних стерических затруднений. В силу этого, образование растворов с $x < 1$ определяется балансом между преобладающим энтропийным и негативным энергетическим факторами, в то время как образование растворов с $x > 1$ невыгодно как с энергетической точки зрения, так и из-за падения вклада энтропии смешения.

При подобном рассмотрении степень замещения $x=1$ выступает в качестве естественной границы между реально существующими и гипотетическими твердыми растворами. При близости вкладов энтропийного и энергетического факторов для $x \approx 1$ может произойти искажение, «гофрировка» планарных фрагментов структуры [7,101], что

приводит к новому типу упорядочения атомов и понижению группы симметрии фазы. Несмотря на частичное уменьшение энтропии системы в результате такого перехода, возможен дополнительный выигрыш в свободной энергии за счет увеличения энергии образования решетки при частичной релаксации внутренних напряжений, вызванных химическим давлением. Таким образом, внутри области гомогенности твердых растворов $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ могут наблюдаться различные типы катионного упорядочения, что, в свою очередь, должно быть связано с изменениями, происходящими в кислородной подрешетке.

Структура и свойства твердых растворов замещения состава $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ изучены в ряде работ [10,102,103,104] с использованием метода РФА, нейтронной дифракции, а также магнитных методов анализа. На Рис.9 приведены [104] параметры решетки предварительно окисленных твердых растворов $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ с $0 \leq x \leq 0.9$. Очевидно, что эту область можно условно разделить на три интервала. В первом из них ($0 \leq x \leq 0.4$) образцы характеризуются ромбической сингонией $O(I)$. В работе [103] показано, что по мере увеличения степени замещения x в этом интервале твердых растворов, расстояние $Pr-O(3)$ значительно увеличивается. Это, по-видимому, объясняется внедрением дополнительного кислорода в антицепочечные позиции $O(5)$ в слое CuO_{1+y} , что приводит к подтягиванию к этому слою соседних слоев $(Ba/Pr)O$. Соответственно увеличивается расстояние между Pr и плоскостью CuO_2 , и, следовательно, ослабляется взаимодействие орбиталей $Pr(4f)$ и $O(2p)$, которое, по мнению ряда авторов [73,74], отвечает за подавление

сверхпроводящих свойств в фазе Pr123. В работе [105] показано, что структура фазы $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ сохраняет ромбическую симметрию, тогда как более 20% атомов кислорода в слое CuO_2 находятся в антицепочечных позициях.

Когда число заполненных антицепочечных позиций O(5) и позиций в цепочках O(1) становится приблизительно равным ($x \sim 0.4$), происходит переход из орторомбической фазы O(I) в тетрагональную модификацию T, которая сохраняется в твердых растворах со степенью замещения $0.4 < x \leq 0.65$. Элементарная ячейка тетрагональной фазы твердого раствора состоит из трех перовскитоподобных блоков с равными ребрами ($a=c/3$). Твердый раствор промежуточных составов ($0.4 < x < 0.65$, фаза «336») представляет собой тетрагональную фазу, в которой, в отличие от 123 фазы нарушен строгий порядок «вертикального упорядочения» катионов и часть дополнительных ионов празеодима

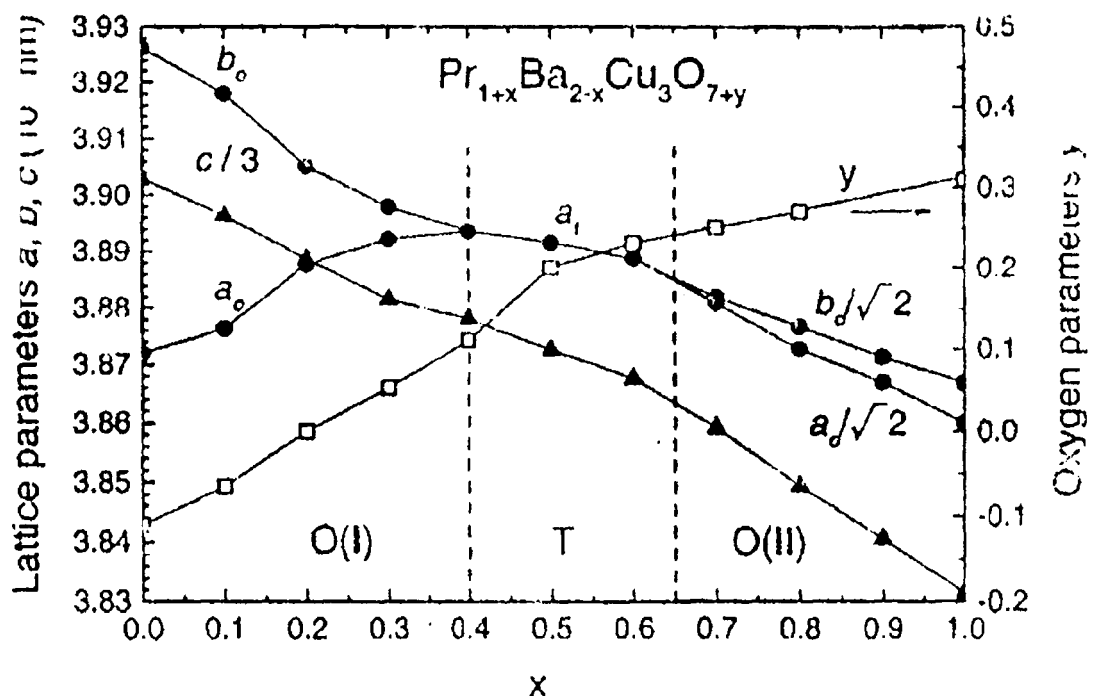


Рис.9. Зависимость параметров элементарной ячейки $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ от степени замещения x по данным [103]

находится в бариевых позициях, и, следовательно, можно говорить о разупорядочении катионной подрешетки [103]. Следует отметить, что подобные изменения структуры приводят к изменению характера локализации дырок, который сохраняется и для более замещенных твердых растворов: концентрация дырочных носителей заряда в сверхпроводящих плоскостях CuO_2 падает, в то время как средняя степень окисления меди в плоскости CuO_{1+y} диэлектрического блока $(\text{Pr},\text{Ba})\text{O}$ возрастает.

Наконец, при $x \sim 0.65$ наблюдается переход от тетрагональной фазы Т к ромбической О(II), для которой параметры решетки отличаются от соответствующих параметров описанной выше фазы О(I) [103]. По-видимому, переход $\text{T} \rightarrow \text{O(II)}$ происходит вследствие смещения ионов кислорода в слое CuO_{1+y} из идеальных позиций.

Необходимо отметить, что по мере перехода $\text{O(I)} \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{O(II)}$ параметры элементарной решетки b и $c/3$ ($b > c/3$) закономерно уменьшаются вследствие замещения ионами Pr^{3+} ионов Ba^{2+} , которые имеют больший ионный радиус

В работе [103] приведена зависимость температуры Нееля (T_N) от степени замещения x в $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$. Показано, что значение T_N монотонно уменьшается от 18K ($x=0.0$) до 2.5K ($x=0.8$). Авторы предполагают, что такое падение T_N от аномально высокого (18K) значения до значения, хорошо согласующегося с T_N для других фаз R123 (2-3K) происходит в связи с изменением волновой функции

перекрытия между орбиталями Pr (4f) и O (2p), то есть в результате ослабления взаимодействия между Pr и O из плоскости CuO₂.

Термическая стабильность твердых растворов состава Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y была исследована в работе [10] методом ДТА. Показано, что максимальную температуру перитектического распада имеет состав со степенью замещения $x \sim 0.6$ (Рис.10).

Повышение термической устойчивости твердого раствора при увеличении x от 0.0 до 0.6 наблюдалось и в работе Tagami et. al. [92], однако, наличие такой куполообразной верхней границы области стабильности R_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y не было зафиксировано ранее ни для одной из аналогичных редкоземельных систем. Как правило, в ряду твердых растворов R_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y максимальной термической устойчивостью обладает состав, значение x для которого не превышает 0.1 [7].

Подобное смещение максимума термической стабильности Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y в сторону больших x может быть обусловлено различными факторами. Во-первых, невозможно рассматривать стабильность твердого раствора совершенно изолированно, без учета того факта, что его распад представляет собой перитектическую реакцию, а, следовательно, необходимо учитывать также энергии Гиббса фаз, образующихся при плавлении твердого раствора. В этом случае смещение максимума плавления может быть связано с отсутствием в равновесии «обычных» фаз R211 или R422 [93] и появлением фазы PrBaO₃, содержащей четырехвалентный празеодим. Во-вторых, стабилизация фазы твердого раствора может происходить за счет

энтропийных факторов, вызванных замещением, которое приводит к разупорядочению подрешеток празеодима и бария, а также кислорода.

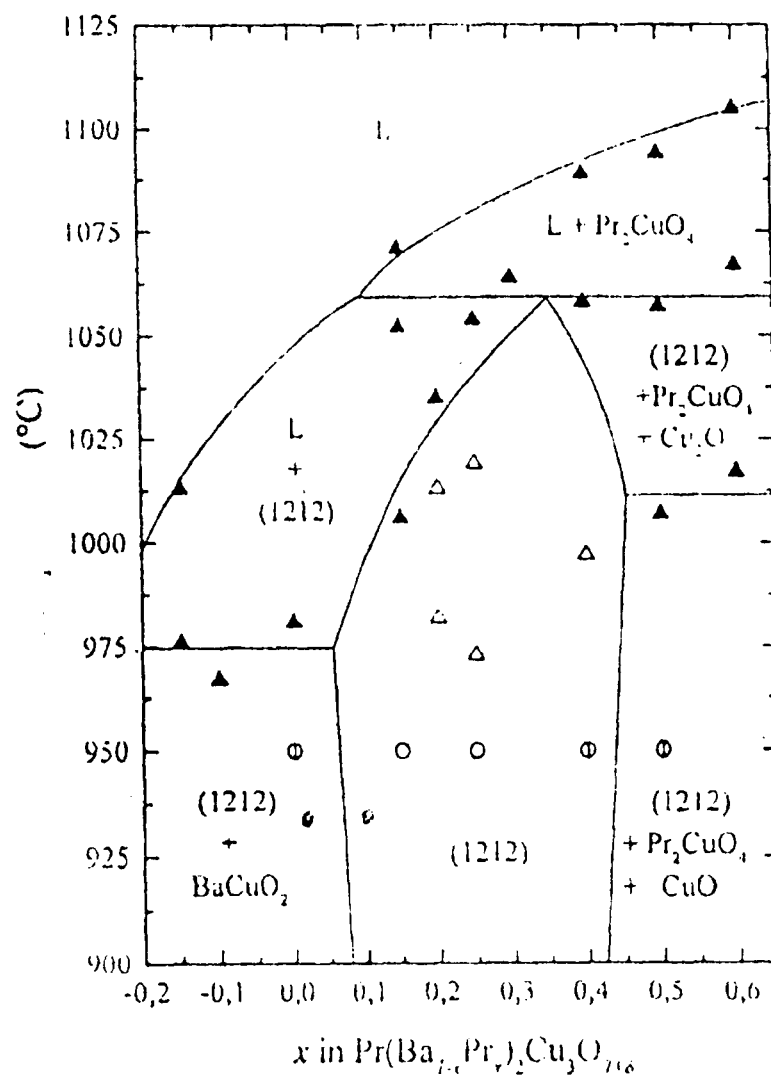


Рис.10. Термическая стабильность $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ по данным [10]

При этом избыток «дырочных» носителей заряда при гетеровалентном замещении может локализоваться не на меди, как в других системах, а

на празеодиме, обладающим аномальной устойчивостью четырехвалентного состояния.

В области, обогащенной барием, ниже $T = 975^{\circ}\text{C}$ на воздухе сосуществуют купрат бария состава BaCuO_2 и твердый раствор с минимальной степенью замещения [10]. Это довольно хорошо согласуется с данными, рассмотренными ранее, в которых показано, что следов плавления в этой системе не наблюдается до 970°C . Однако весьма сомнительной представляется область, обозначенная на диаграмме как $(L + (1212))$, которая располагается выше 975°C . По данным ряда работ [92,93], схему перитектической реакции Pr_{123} можно записать, как (2), и, следовательно, фаза PrBaO_3 должна присутствовать в этой области фазовой диаграммы. То же относится и к области выше 1062°C , которая, по-видимому, должна быть записана как $(\text{Pr}_{110} + \text{Pr}_{201} + L)$. Недостаточно корректным может быть также и определение термической устойчивости твердых растворов состава $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ только с помощью метода ДТА. Так, по данным работы [106] начало процесса плавления $\text{R}_{123\text{ss}}$ на кривой ДТА должно отображаться небольшим пиком или изломом, расположенным до пика макроплавления фазы, поэтому приведенные в работе [10] данные по термической устойчивости твердого раствора $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ могут быть существенно выше реальных значений.

Одной из недостаточно исследованных проблем, связанных с существованием твердых растворов в системе Pr-Ba-Cu-O , является определение состава наименее замещенных растворов, а также решение

вопроса о существовании растворов с отрицательным параметром замещения x . Это связано в основном с недостаточной экспериментальной точностью применяемых методов химического, локального и рентгеноструктурного анализа. О синтезе твердых растворов с отрицательным x (-0.1) в празеодимовой системе сообщается в работе [9]. Синтез проводился при пониженных парциальных давлениях кислорода ($P(O_2)=10^{-3}$). Однако, подобный результат (существование твердых растворов замещения $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ с отрицательным x) не подтверждается другими научными группами и, более того, в работе [88] авторы показали, что получение даже стехиометрического состава ($x=0.0$) в этой системе является нерешенной задачей. Минимальная степень замещения x , которая может быть получена при использовании пониженных парциальных давлений кислорода ($P(O_2)=10^{-1}-10^{-4}$) в процессе синтеза, составляет 0.04. Для неодимовой системы были получены твердые растворы с $x \sim -0.05$ при $pO_2=10^{-3}$ атм. и показано отсутствие замещения Nd на Ba при других исследованных pO_2 [107]

Таким образом, фазовые соотношения в системе Pr-Ba-Cu-O заметно отличаются от аналогичных систем РЗЭ, что, по-видимому, обусловлено положением празеодима в редкоземельном ряду и, особенно, его склонностью к проявлению степени окисления +4.

2.4. Синтез керамических образцов R123

2.4.1. Получение керамических образцов.

При исследовании материалов на основе фаз R123 обычно используют так называемый керамический метод - тщательное механическое смешение оксидов (в ряде случаев - оксидов и карбонатов щелочноземельных металлов) и многократно повторяющиеся циклы «обжиг-помол» для достижения полного твердофазного взаимодействия реагентов [108]. Этот традиционный метод синтеза, однако, имеет ряд существенных недостатков, главные из которых - длительность термической обработки и загрязненность шихты компонентами помольных устройств. При этом часто имеет место неконтролируемый рост кристаллитов и, как следствие, помимо химической, возникает и гранулометрическая неоднородность, что в совокупности с анизотропией кристаллитов фаз R123 приводит к невоспроизводимости их свойств.

С 1987 г. и по настоящее время большое число исследований в области получения R123 связано с разработкой и применением так называемых «химических методов» синтеза [110-112], которые позволяют повысить гомогенность продукта за счет практически молекулярного уровня смешения компонентов в растворе и сохранения последнего на последующих стадиях синтеза. Получаемые оксидные порошки характеризуются, как правило, достаточно высокой удельной поверхностью и, как следствие, активны в процессах твердофазного

взаимодействия и спекания. Кроме того, эффективность химических методов синтеза проявляется в повышении химической однородности получаемой керамики [113].

Использование химических методов целесообразно и при реализации наиболее популярных расплавных методов получения керамики, несмотря на существенное нивелирование морфологических различий порошков с отличающейся предысторией в результате полного или частичного плавления. В ряде работ отмечается также возможность контроля размеров кристаллитов вторичных фаз благодаря варьированию химической предыстории или так называемому эффекту топохимической памяти [114].

Из химических методов получения фаз R123 (химических методов гомогенизации [115]) следует выделить:

- метод соосаждения,
- золь-гель методы,
- распылительную сушку и пиролиз аэрозолей,
- криохимическую технологию и ее модификации (методы криопропитки, криоосаждения, криозоль метод и т.д.),
- RESS-технологию, основанную на быстром расширении сверхкритических растворов.

Методы соосаждения получили широкое распространение для синтеза разнообразных видов керамики, поэтому неудивительно, что они были одними из первых химических методов, посредством которых синтезировали фазы R123. При правильной постановке эксперимента в

ряде случаев удастся воспроизводимо получать однородную дисперсную смесь солей с заданным соотношением катионов; в идеале же оптимальными являются такие условия, когда катионы из раствора осаждаются одновременно и с одинаковой скоростью. Большинство методов основано на осаждении углеродсодержащих солей (оксалаты, карбонаты), термолиз которых обычно завершается при 900 - 950°C. К сожалению, наличие углеродсодержащих солей следует отнести к недостаткам подобных приемов из-за опасности образования оксикарбонатных фаз [116].

Из различных вариантов золь-гель методов особое распространение получил цитратный метод. Близок к нему метод полимерных комплексов, успешно разрабатываемый в ряде зарубежных лабораторий [117]. Рассматриваемый метод основан на способности α -гидроксикислот (например, лимонной кислоты) образовывать хелатные комплексы с ионами металла и на образовании при нагревании последних до 100-140°C с многофункциональными спиртами (например, этиленгликолем) низкомолекулярных олигомеров (этерификация). При последующем нагреве до 180-200°C происходит дальнейшая полимеризация и образуется вязкая смола (гель) с гомогенно распределенными атомами металла, разложение которой приводит к оксидному порошку. Этот метод достаточно прост и недорог, так как практически не требует аппаратуры (отсутствуют операции центрифугирования, фильтрации, промывки и сушки и т.п.), а в качестве исходных веществ чаще всего использует доступные нитраты.

Возможность контролируемого воздействия на вязкость получаемого геля (за счет варьирования соотношения компонентов, длительности и температуры полимеризации) позволяет использовать обсуждаемый золь-гель метод для получения не только порошков, но и толстых пленок, волокон, плоских керамических форм.

Одними из наиболее повсеместно распространенных в настоящее время химических методов получения фаз R123 являются распылительная сушка и пиролиз аэрозолей. Суть последнего состоит в том, что смесь растворов солей, переведенная посредством ультразвукового распылителя в состояние аэрозоля (тумана) с размером частиц 0,5-0,8 мкм, переносится газом-носителем в горячую камеру, где происходит мгновенное (полное или частичное) разложение, а образующийся оксидно-солевой продукт собирается на фильтре при выходе потока из зоны разложения.

Смешение компонентов (чаще всего растворов нитратов) на молекулярном уровне, практически мгновенное обезвоживание и разложение микрокапель аэрозоля позволяют получить достаточно гомогенный продукт, избежав характерные керамическому методу процессы повторного помола и обжига, загрязняющие продукт и приводящие к неконтролируемому росту зерен. Вместе с тем, получаемые порошки могут загрязняться материалом, из которого сделана камера для распыления (высокие температуры, присутствие свободной кислоты); помимо этого для устранения образования карбоната бария, приходится тщательно очищать большие объемы газа-

носителя (кислорода) от примесей CO_2 .

Метод быстрого расширения сверхкритических растворов [118], использующий повышенные температуры и давления, основан на идее аномального повышения растворимости неорганических соединений в воде (или другом растворителе, типа аммиака, диоксида углерода, ксенона и т.д.) при переходе в сверхкритические условия. Расширение таких «растворов» в камере с пониженным давлением и температурой вызывает резкое понижение растворимости и, следовательно, выделение растворенного вещества в виде ультрадисперсных частиц (часто в виде рентгеноаморфной фазы или метастабильных кристаллических модификаций). Очевидно, что использование водных сверхкритических растворов наиболее пригодно для получения именно оксидных материалов [118].

Недостатки большинства химических методов синтеза фаз R123 в виде порошков удастся в значительной мере устранить при их синтезе методами криохимической технологии [112,119]. Суть последней сводится к получению высокодисперсного и высокоомогенного солевого (а затем и оксидного) прекурсора посредством быстрого замораживания тонко распыленного раствора солей (получение криогранулята) и последующего сублимационного удаления воды. При этом необходимо проводить эксперимент в условиях, которые исключают протекание физико-химических процессов, приводящих к нарушению химической и гранулометрической однородности продукта. Такими процессами могут быть расслоение распыляемых микрокапель

на области, обогащенные и обедненные растворителем, из-за недостаточно высокой скорости охлаждения; подплавление криогранулята и, следовательно, сегрегация компонентов в процессе сублимационной сушки или при термической обработке продукта сублимационной сушки, и ряд других.

Таким образом, необходимо отметить, что использование высокодисперсных (десятки нанометров) и высокоомогенных прекурсоров, приготовленных с использованием приемов криохимического синтеза, позволяет получать фазы R123, с трудом синтезируемые другими методами, либо резко ускорять фазообразование.

2.4.2. Получение монокристаллов фаз Pr123.

Наиболее часто для получения монокристаллов фаз R123 используют метод спонтанной кристаллизации [120], в результате которого на стенках тигля образуются кристаллы в виде тонких пластинок с наименьшей толщиной вдоль направления $\{001\}$, поскольку при высоких скоростях охлаждения (кинетический контроль) скорость роста граней $\{100\}$ примерно в пять раз выше скорости роста граней $\{001\}$. В методе спонтанной кристаллизации серьезнейшей проблемой является выбор материала тигля. Минимальное загрязнение наблюдается при работе с тиглями из ThO_2 , ZrO_2 или BaZrO_3 , в то время как использование тиглей из Pt, Au, Ni, Al_2O_3 или MgO приводит к

значительному загрязнению образующихся кристаллов. Так, в работах [121,122] было показано, что Al, содержащийся в материале тигля, может встраиваться в структуру фазы Pr123, занимая позиции Cu(1) (20 - 30%).

Учитывая, что Al стремится к октаэдрическому кислородному окружению, такое замещение приводит к реорганизации структуры цепочек CuO_{1+y} . В работе [121] для получения монокристаллов фазы Pr123 методом спонтанной кристаллизации были использованы два типа тиглей – из Al_2O_3 и ZrO_2 . Оказалось, что в отличие от циркония, алюминий встраивается в структуру Pr123 в позиции Cu(1) (~20%), причем такие допированные алюминием образцы Pr123 демонстрируют сверхпроводящий переход при $T = 90\text{K}$ [121]. Монокристаллы Pr123 выращенные в аналогичных условиях, но с использованием тиглей из ZrO_2 , сверхпроводящих свойств не обнаруживают.

В работе [123] для получения крупнокристаллических образцов высокого качества использовали введение затравки непосредственно в момент начала кристаллизации расплава. В качестве затравок использовали фазы R123 с высокими температурами перитектического распада (Sm-123 , $T_{\text{пер}} \approx 1050^\circ\text{C}$, Nd-123 , $T_{\text{пер}} \approx 1080^\circ\text{C}$).

Как показано в работах [1,11], при получении монокристаллов R123, где $R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$, целесообразно использовать пониженное парциальное давление кислорода (OCMG, Oxygen-Controlled-Melt-Growth), которое подавляет избыточное вхождение РЗЭ и значительно повышает температуру перехода в сверхпроводящее состояние. Это

поведение иногда связывают [11] с возможным катионным упорядочением в кристаллической решетке, в частности, с образованием пар ионов РЗЭ в бариевых позициях, что приводит к уменьшению разупорядоченности в кислородной подрешетке. Учитывая, что при синтезе Pr123 возможно не только образование твердых растворов $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, но и переход празеодима в состояние окисления +4, синтез этой фазы как правило проводят при пониженном парциальном давлении кислорода [11].

Увеличение объема монокристаллов более чем в три порядка и значительное улучшение их качества [122,124] стало возможным за счет использования модифицированного метода Чохральского (вытягивания затравки из переохлажденного расплава, методы (TSFZ (top-seeded-floating-zone) и TSSG (Top-seeded-solution-growth)). Этот метод универсален и позволяет выращивать крупные монокристаллы практически любой фазы R123 (R=Y, Nd, Sm, Pr), а также твердых растворов $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ и др. [124,125].

2.4.2. Синтез сверхпроводящей фазы Pr123.

Можно выделить три основные научные группы, сообщившие о синтезе сверхпроводящих образцов Pr123 (Табл.3). Безусловным лидером по количеству публикаций является группа японских авторов [11-14], сообщивших еще в 1997 году о получении сверхпроводящих образцов фазы Pr123.

Для получения монокристалла Pr123 был выбран TSFZ-метод [11], причем синтез осуществлялся при пониженном парциальном давлении кислорода с последующим окислением полученных образцов в токе кислорода на первой стадии при 850°C в течение 24 часов, затем при 550°C в течение 77 часов. В качестве источника нагрева при синтезе использовали четыре галогеновые лампы мощностью 300kW. Параметры элементарной ячейки полученного монокристалла составляют : $a=3.869\text{\AA}$, $b=3.932\text{\AA}$, $c=11.769\text{\AA}$ [sp3].

В работе [11] приведена зависимость сопротивления от температуры, а также магнитные измерения монокристаллов Pr123 и показано, что $T_c=80\text{K}$, а доля Мейснеровской фазы ~15%. В работах [11-14] приведен сравнительный анализ образцов Pr123, полученных TSFZ-методом и с помощью традиционных расплавных технологий. Показано (Рис.4), что параметр c для образцов, полученных расплавными методами, выпадает из общего хода зависимости $c(R^{3+})$, в то время как параметр c для образцов, полученных методом TSFZ хорошо ложиться на эту зависимость. Это отличие в значении параметра c авторы связывают с увеличением межплоскостного расстояния $\text{CuO}_2\text{-CuO}_2$ у кристаллов, полученных методом TSFZ [11].

Таблица3:

Синтез сверхпроводящих образцов фазы Pr123.

Исходные реагенты	Метод синтеза	pO ₂ синтеза	Условия синтеза	Режим окисления	T _c	Примечания	Ссылки
Предварительно отожженные Pr ₆ O ₁₁ , BaCO ₃ и CuO	Метод зонной плавки	В токе Ar (0.1% O ₂)	Предварительный отжиг: 880°C 15 часов, 1-ая “протяжка”: v=15-20мм/час, 2-ая “протяжка”: v=0.4-0.5мм/час	1-ая стадия: 850°C 24 часа, 2-ая стадия: 550°C 77 часов	~80К, доля ВТСП = 15%	Тигли из Al ₂ O ₃ , синтез проводился отражательной ИК-печи. Даны температурные зависимости сопротивления и магнитной восприимчивости. Параметры решетки: $a=3.869\text{\AA}$, $b=3.932\text{\AA}$, $c=11.769\text{\AA}$, примесные фазы: BaCu ₂ O ₂ .	[11-14]
Предварительно отожженные Pr ₆ O ₁₁ , BaCO ₃ и CuO	Керамический метод	В токе Ar (1% O ₂)	Предварительный отжиг: 890°C несколько дней, затем 900°C несколько дней (воздух). Синтез: 940°C 10 часов.	400°C 200 часов.	89К, доля ВТСП = 1%.	Использовались платиновые тигли. Приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости. Параметры решетки: $a=3.860\text{\AA}$, $b=3.886\text{\AA}$, $c=11.790\text{\AA}$, примесные фазы: BaCuO ₂ и PrBaO ₃ .	[15]

BaCO ₃ , Pr(NO ₃)* 6H ₂ O, CuO	Синтез с исполь- зованием золь-гель метода	В токе Ar (состав не приведен)	Предварительный отжиг: 850°C 12 часов. Синтез: 900°C 12 часов.	Не приведен.	90К, доля ВТСП ~ 5%	Материал тиглей не указан. Приведена зависимость намагниченности от температуры. Параметр решетки $c=11.803\text{\AA}$, остальные не приводятся. В качестве примесной фазы определен купрат бария состава BaCuO ₂ .	[16,17]
--	--	--------------------------------------	---	--------------	------------------------------	--	---------

Критический анализ публикаций [11-14] порождает ряд вопросов. Во-первых, при предварительном отжиге ($\sim 900^\circ\text{C}$), использовались иттриевые тигли и, следовательно, нельзя было исключить вхождение иттрия в позицию празеодима, что могло способствовать появлению сверхпроводящей фазы в образцах. Химический состав сверхпроводящих образцов, определенный методом EDS (X-ray Energy Dispersion Spectroscopy) соответствовал $\text{Pr:Ba:Cu} = 1.05:1.95:2.96$, однако погрешность анализа в работе отсутствует. Более того, окисление полученных образцов проводилось при необычно высоких температурах (850°C в течение суток) в алундовых тиглях, тогда как в работе [121] показано, что Al способен частично замещать Cu в структуре Pr_{123} , что приводит к возникновению неомогенной сверхпроводимости с $T_c = 72\text{--}88\text{K}$ в зависимости от условий синтеза. Показано, что при этом $\sim 20\text{--}30\%$ Cu узлов в позициях Cu(1) (цепочки) заселены ионами Al^{3+} . Известно, что существует целый ряд металлов (Fe, Ni, Co, Zn, Al и др.), которые способны замещать медь в структуре фаз R_{123} (как в плоскостях CuO_2 , так и в цепочках), приводя к увеличению T_c в этих фазах. Необходимо отметить, что в работах японских авторов [11-13] встречается упоминание о дефиците меди в позициях Cu(1), несмотря на то, что по данным элементного анализа этот дефицит незначителен. Интересно также, что на предложение прислать нам образцы для детального анализа японские авторы ответили категорическим отказом.

Вторая серия работ, посвященных синтезу сверхпроводящих образцов Pr_{123} , была выполнена группой американских исследователей

[16,17], обнаруживших сверхпроводящие свойства на керамических образцах, синтезированных традиционным методом из оксидно-карбонатной смеси. Отжиг образцов проводился в платиновых тиглях при 940°C в токе Ar в течение 10 часов, с последующим окислением образцов в алундовых тиглях при температуре 400°C в течение 200 часов.

К сожалению, контроль за возможным вхождением материала тигля в структуру полученных образцов сводился к визуальным наблюдениям, согласно которым тигли не претерпевали видимых изменений. Довольно неожиданными представляются результаты РФА для полученных образцов, так, в качестве примесных фаз авторы называют PrBaO_3 (~25%) и BaCuO_2 (4%), что, по-видимому, может свидетельствовать о смещении валового состава в трехфазную область $\text{PrBaO}_3 + \text{BaCuO}_2 + \text{Pr123ss}$ (Рис.7в). Другим возможным объяснением появления такого количества фазы PrBaO_3 , по-видимому, может являться проведение синтеза образцов при температуре, превышающей максимальную температуру стабильности фазы Pr123 и делающей возможным протекание перитектической реакции по схеме (2), которая по данным [93] возможна на воздухе при 971°C. Учитывая, что синтез проводился при пониженном давлении кислорода, можно предположить, что процесс распада фазы Pr123 начинается при более низких температурах, однако, настораживает, что фаза PrBaO_3 присутствовала в образцах, отожженных на воздухе даже при 900°C в течение нескольких дней.

Этот факт, по-видимому, свидетельствует о смещении валового состава системы из области однофазности Pr123. Более того, необычным кажется также время синтеза в атмосфере Ar – 10 часов, по сравнению с предварительными отжигами (около недели) и временем окисления – 200 часов. Можно предположить, что на самом деле процесс формирования фазы Pr123 завершился на стадии предварительных отжигов (анализ не проводился), и в инертной атмосфере за 10 часов структурных изменений не происходило. Об этом может свидетельствовать и наличие в качестве примесной фазы купрата бария BaCuO_2 , в то время как в аргоне при высоких температурах обычно присутствует BaCu_2O_2 [88]. По данным магнитных измерений максимальное содержание мейснеровской фазы в образцах составляло ~1% ($T_c=90\text{K}$) [16].

Наконец, группа бразильских исследователей, сообщила о синтезе керамических образцов сверхпроводящей фазы Pr123 золь-гель методом [15]. Заключительный отжиг проводился в атмосфере с пониженным $P(\text{O}_2)$ при температуре 900°C . Материалы тиглей авторами не сообщаются, а доля сверхпроводящей фазы в образцах оценена ~5%. Вызывает вопросы и использование в качестве источника празеодима водного нитрата $\text{Pr}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, состав которого никак не подтвержден. Непонятным остается и наличие в качестве примесной фазы купрата бария состава BaCuO_2 , вместо стабильного в используемых условиях синтеза купрата BaCu_2O_2 . Авторы считают, что наличие сверхпроводящих свойств в полученных образцах, как и в

рассмотренных выше случаях [1-14], связано с предотвращением катионного разупорядочения Pr-Ba вследствие совместного использования золь-гель технологий и атмосферы с пониженным парциальным давлением кислорода.

Все описанные выше попытки получения сверхпроводящих образцов фазы Pr123 объединяет недостаточно корректное проведение синтеза и анализа образцов, а также низкие значения доли сверхпроводящей фазы. Поэтому вопрос о возможности существования сверхпроводящих Pr-Ba-купратов остается открытым.

2.5. Заключение

Проанализировав литературные данные, посвященные системе Pr-Ba-Cu-O, уместно отметить следующие моменты.

1). Празеодим занимает уникальное положение в ряду РЗЭ, так как с одной стороны, он в отличие от предшествующего ему Се образует фазу Pr123, а с другой – подобно последнему проявляет максимальную среди РЗЭ склонность к степени окисления +4.

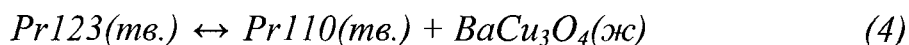
2). “Пограничное” положение Pr приводит к изменению свойств фазы Pr123 по сравнению с аналогичными фазами R123. Наиболее обсуждаемой в литературе темой, несомненно, является проблема, связанная с получением сверхпроводящих образцов фазы Pr123. Однако, учитывая, что все эксперименты по синтезу сверхпроводящих образцов Pr123 проведены недостаточно корректно и обычно впоследствии не

воспроизводились, а также то обстоятельство, что доля сверхпроводящей фазы во всех образцах не превышала 15%, по-видимому, нельзя однозначно говорить о том, что фаза Pr123 обладает сверхпроводящими свойствами. Однако в литературе не существует и достоверных теоретических доказательств отсутствия сверхпроводимости у Pr123.

3). В рассматриваемой системе существуют отличия в фазовых соотношениях:

а) в системе Pr-Ba-Cu-O существует фаза PrBaO₃, не характерная для аналогичных РЗЭ-систем. Появление PrBaO₃ является доказательством склонности Pr к проявлению степени окисления +4 в условиях синтеза фазы Pr123, а также наглядно демонстрирует отличие этой системы от аналогичных систем R-Ba-Cu-O.

б) изменяется схема перитектического распада фазы R123, который в отличие от обычной схемы (уравнение (1)), протекает по схеме



в) термическая устойчивость фазы Pr123 выпадает из общего хода зависимости $T_p(R^{3+})$.

г) изменяется форма верхней границы области стабильности твердых растворов Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y, так что состав твердого раствора,

обладающий максимальной термической устойчивостью, смещается от $x \leq 0.1$ к $x \sim 0.5$.

Итак, фаза переменного состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ занимает уникальное положение, и ее исследование важно как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Последнее обусловлено возможностью совместного использования фаз Pr123ss и R123ss в микроэлектронике для гомоэпитаксии сверхпроводящих пленок и дизайна сложных гетероструктур [18], вследствие близости параметров решетки и коэффициентов термического расширения. Изменение катионного состава позволяет гибко контролировать электрофизические свойства подобных барьерных материалов и степень рассогласования параметров для предотвращения нарушений морфологии пленок.

В связи с этим, необходимо детально изучить область гомогенности твердого раствора состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, а также его термическую стабильность. Существенное различие данных, полученных разными авторами, несомненно, требует более тщательного анализа фазовых соотношений с использованием независимых методов, что и составляло основную цель и новизну настоящей работы.

3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез образцов состава $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$

3.1.1. Исходные вещества

В качестве исходных компонентов при синтезе образцов празеодим-бариевых купратов использовали CuO (х.ч.), $Pr(NO_3)_3 \cdot x(H_2O)$ (ч.д.а.), $Ba(NO_3)_2$ (х.ч.), $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (ч), и $BaCO_3$ (х.ч.). Для получения оксида празеодима Pr_6O_{11} , исходный нитрат предварительно разлагали на газовой горелке в широкой фарфоровой чашке, а затем полученный полупродукт переносили в алундовый тигель и проводили его прокаливание при 500^0C с последующей изотермической выдержкой при 400^0C на воздухе в течение 24 часов. Выбранная температура отжига соответствовала известной области существования Pr_6O_{11} [126]. Параметры элементарной ячейки полученной фазы соответствовали литературным данным и составляли: $a = 6.690 \text{ \AA}$, $b = 11.597 \text{ \AA}$, $c = 15.475 \text{ \AA}$ (моноклинная модификация). Содержание оксида меди (I) в используемом оксиде CuO было определено методом йодометрического титрования [127], по данным которого используемый CuO содержал 81.9 масс.% меди.

3.1.2. Керамический синтез образцов

Образцы состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1$) синтезировали по традиционной керамической методике. Соответствующие количества исходных компонентов - CuO , BaCO_3 и Pr_6O_{11} взвешивали с точностью $\sim 0.001\text{г}$ на электронных аналитических весах (Sartorius, Германия). Механическую гомогенизацию полученной смеси порошков проводили перетиранием в агатовой ступке под слоем ацетона в течение 15 мин. После этого образцы в алундовых тиглях помещали в муфельную печь (Nabertherm, Германия), нагревали от комнатной температуры до 900°C со скоростью $\sim 100^\circ\text{C}/\text{час}$ и изотермически выдерживали в течение 24 часов.

Полученную отожженную смесь подвергали повторной механической 15-минутной гомогенизации в агатовой ступке под слоем ацетона и формовали с использованием лабораторного пресса (Carver M, США) в стальной пресс-форме в таблетки диаметром ~ 10 мм и высотой $\sim 2\text{-}3$ мм. Давление прессования составляло $\sim 3 \text{ т}/\text{см}^2$.

Таблетки помещали в алундовую лодочку и вносили при комнатной температуре в трубчатую печь (Nabertherm, Германия), после чего нагревали со скоростью $150^\circ\text{C}/\text{час}$. Последующий изотермический отжиг осуществляли при $940\text{-}1000^\circ\text{C}$ в течение 60 часов с двумя промежуточными перетираниями. Для избежания возможного твердофазного распада образцов в области температур $500\text{-}600^\circ\text{C}$ [8,9] все промежуточные и конечные стадии охлаждения проводили закалкой

образцов на массивную стальную пластину, находившуюся при комнатной температуре.

3.1.3. Химические методы синтеза.

Для повышения степени гомогенности получаемого продукта наряду с традиционным керамическим методом использовали ряд химических методов получения образцов $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, а именно – синтез с использованием плава нитратов, криохимический синтез, а также синтез с использованием метода распылительной сушки. Все эти методы требуют предварительного приготовления растворов с необходимым соотношением катионов.

3.1.3.1. Приготовление растворов.

Для приготовления растворов, используемых в синтезе с помощью плава нитратов, необходимые количества Pr_6O_{11} , CuO и BaCO_3 растворяли в концентрированной азотной кислоте (100 мл / 5 г образца), после чего полученный раствор помещали в фарфоровую чашку для удаления избытка кислоты.

Исходные растворы для осуществления криохимического синтеза готовили растворением $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде. Определение концентрации раствора нитрата меди проводили методом йодометрического

титрования, при котором ошибка определения содержания меди составляет ~1% [127].

Концентрацию раствора нитрата празеодима определяли гравиметрическим методом. Для этого алундовый тигель прокаливали до постоянной массы, после чего в него помещали небольшое (~ 5 мл) количество исходного раствора нитрата празеодима. Избыток кислоты удаляли выпариванием на газовой горелке, а затем тигель, содержащий соответствующий нитрат, помещали в муфельную печь для дальнейшего разложения, которое проводили при 600°C, с последующей выдержкой при 400°C для получения Pr_6O_{11} [126]. По массе сухого остатка рассчитывали концентрацию исходного раствора.

Приготовленные растворы нитратов имели pH ~3 и не содержали свободной азотной кислоты, что очень важно для дальнейшей сублимационной сушки. Такое требование к растворам, используемым при криохимическом синтезе, вызвано наличием в системе $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ низкотемпературной эвтектики при $T = -43^\circ\text{C}$ ($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), а следовательно, наличие свободной азотной кислоты может приводить к подплавлению смеси нитратов в процессе сублимационной сушки и нарушению гомогенности смешения компонентов смеси.

При получении исходных растворов для синтеза $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ с использованием метода **распылительной сушки** необходимые количества Pr_6O_{11} , CuO и BaCO_3 растворяли в 20%-ной азотной кислоте (200 мл / 5 г образца) до получения прозрачного раствора.

3.1.3.2. Синтез с использованием плава нитратов.

Синтез порошкообразных образцов состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ осуществляли используя метод плавления нитратов, обеспечивающий получение более гомогенных реагентов и меньшее остаточное содержание углерода. Для этого, приготовленный концентрированный раствор, содержащий нитраты бария, празеодима и меди (часть 2.1.3.1.), из которого предварительно кипячением был удален избыток кислоты, в фарфоровой чашке помещали в муфельную печь, выдерживали в течение 3 часов при 130°C - 150°C для удаления основного количества воды из образовавшихся кристаллогидратных форм нитратов, а затем - в течение 4 часов при 400°C , для разложения основной массы нитратов меди и празеодима и снижения количества жидких фаз, которые потенциально могут реагировать с материалом тиглей при более высоких температурах. После этого продукт извлекали, перетирали в агатовой ступке в течение 15 минут под слоем ацетона и помещали в алундовый тигель, который нагревали в печи от комнатной температуры до 850°C со скоростью $\sim 100^\circ\text{C}/\text{час}$. Медленный нагрев позволял избежать интенсивного плавления нитрата бария, присутствующего в исходной смеси. После отжига в течение 1 часа при 850°C порошок извлекали из тигля и подвергали механической гомогенизации, формованию и спеканию по методикам, аналогичным методикам обработки образцов, синтезированных традиционным керамическим методом синтеза с использованием Pr_6O_{11} , CuO и BaCO_3 (раздел 3.1.2.)

3.1.3.3. Криохимический синтез образцов.

Получение химически однородных порошкообразных образцов состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ криохимическим способом проводили по методике, разработанной в лаборатории криохимической технологии химического факультета МГУ [129]. Предварительно полученные растворы нитратов бария, меди и празеодима (часть 3.1.3.1.) при интенсивном перемешивании распыляли в жидкий азот с помощью пневматической форсунки. Полученные криогранулы вместе с оставшимся жидким азотом переносили в кюветы из нержавеющей стали, после чего помещали в вакуумную камеру сублиматора SMH-15 фирмы USIFROID (Франция) для удаления растворителя из замороженных гранул. В течение примерно получаса давление в сублиматоре снижалось от атмосферного до $5 \cdot 10^{-2}$ мбар. Начальная температура в камере была равной -50°C . Общая продолжительность сублимации составила около 48 часов, конечная температура в камере $+40^\circ\text{C}$.

Непосредственно после сублимационной сушки замороженных растворов, смесь нитратов, представляющую собой зеленоватый, летучий, гигроскопичный порошок, подвергали разложению путем внесения в муфельную печь при температуре 800°C на 15 минут. Операции измельчения, формования и спекания проводили по методикам, описанным выше (раздел 3.1.2.).

3.1.3.4. Синтез образцов с использованием распылительной сушки.

При получении химически однородных порошкообразных образцов состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ с помощью метода распылительной сушки использовали растворы нитратов бария, меди и празеодима. Распыление растворов проводили в лабораторной установке Buchi 190 (Швейцария). Температура горячей зоны составляла 240°C , температура продуктов на выходе из реактора - $140 - 160^\circ\text{C}$. Скорость подачи раствора поддерживалась равной ~ 1 л в час. Разложение полученной смеси осуществляли внесением в печь при температуре 800°C и выдержкой при этой температуре в течение 15 минут. Операции измельчения, формования и спекания проводили по методикам, описанным выше (разд.3.1.2.).

3.1.4. Окисление полученных образцов.

Для окисления образцов празеодим-бариевых купратов порошки выдерживали в токе сухого кислорода при 400°C в течение 40-50 часов с последующим охлаждением вместе с печью. Температурный интервал, соответствующий максимальному набору кислорода, для окисления фазы $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ выбирали по результатам термического анализа. Процесс окисления контролировали по увеличению в образцах

кислородного индекса определяемого методом йодометрического титрования.

3.1.5. Синтез образцов для Мессбауэровской спектроскопии

В качестве исходных веществ для получения образцов состава $\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_{2.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_z$ использовали Pr_6O_{11} , CuO , BaCO_3 и порошок металлического моноизотопного железа ^{57}Fe . Использование последнего было связано с низким содержанием ^{57}Fe в природном железе (2.5%) и необходимостью введения минимального количества зондовых атомов на фоне присутствия в элементарной решетке тяжелых ионов типа бария и празеодима. Необходимые количества исходных веществ растворяли в 20%-ном растворе HNO_3 , далее проводили синтез по описанной выше методике с использованием плавления нитратов (раздел 3.1.3.2.). Высокотемпературную стадию синтеза осуществляли при температуре 1000°C .

3.2. Анализ образцов

3.2.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ образцов (РФА) выполняли с помощью дифрактометра STOE ($\text{Cu}_{K\alpha 1}$, $2\Theta=10-70^\circ$, шаг 0.03°). Идентификацию полученных дифракционных максимумов проводили с использованием программы Stoe WinXPOW. После вычитания базовой линии идентифицировались все пики дифрактограммы. Для определения

параметров решетки фазы $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ проводили съемку поликристаллических образцов при комнатной температуре на $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -излучении в фокусирующей камере-монокроматоре FR-552 фирмы Enraf Nonius Delft (Нидерланды). В качестве внутреннего стандарта использовали германий. Полученные рентгенограммы промеряли на компараторе ИЗА-2 с точностью ± 0.002 мм. Интенсивность линий оценивали визуально по стобалльной шкале. Расчет рентгенограмм, а также уточнение параметров элементарных ячеек проводили на компьютере с использованием пакета программ “Powder2” (20-25 дифракционных максимумов).

3.2.2. Растровая электронная микроскопия

Информацию об особенностях микроструктуры полученных образцов получали с помощью электронного микроскопа Jeol JEM-2000FX (ускоряющее напряжение 200 кВ), работающем в режиме сканирования. Изображение регистрировалось во вторичных электронах, использовали увеличения $\times 1000$ и $\times 5000$. Для съемки использовали предварительно окисленные образцы.

3.2.3 Термический анализ

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ осуществляли на термоанализаторе DTG 7000 фирмы Sinku-Riko

(Япония). Прибор калибровали по плавлению NaCl ($T_{\text{пл}} = 801^\circ\text{C}$ и K_2SO_4 ($T_{\text{пл}} = 1074^\circ\text{C}$). Чувствительность весов составляла 0.004 мг, погрешность измерения массы 1-2%. В качестве образца-эталоны, по сравнению с которым фиксировали изменение температуры, использовали предварительно прокаленный оксид алюминия Al_2O_3 . Навески образцов массой $\sim 30\text{-}50$ мг помещали в платиновые тигли и нагревали (охлаждали) на воздухе со скоростью $2 - 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне температур $20 - 1000^\circ\text{C}$. Для определения температуры пиков, соответствующих эндотермическим эффектам, проводили касательную к точке перегиба на кривой ДТА.

Для изучения кислородной нестехиометрии образцов использовали термовесы TGA – 7 station (Perkin-Elmer). Образцы массой 10-20 мг помещали на пластинки из MgO и нагревали со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Оцифровка проводилась с помощью программы, поставляемой с дериватографом.

3.2.4. Определение содержания кислорода

Содержание кислорода в образцах определяли методом стандартного йодометрического титрования [127]. Метод основан на окислительно-восстановительных реакциях, протекающих при добавлении раствора KJ в раствор соли, содержащий ионы меди или при контакте раствора с растворяющимися частицами купрата празеодима-бария. Выделяющийся J_2 затем оттитровывали раствором тиосульфата натрия

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (в присутствии крахмала в качестве индикатора) до перехода синей окраски геля комплекса крахмал-йод в бесцветную. Иодометрическое титрование проводили параллельно в двух колбах, содержащих равное количество образца, растворенного в 200 мл дистиллированной воды.

В первую колбу добавляли 20 мл 20%-ного раствора КJ, а затем – несколько капель концентрированной соляной кислоты, после чего растворы перемешивали и оставляли в темном месте на 10-15 минут, предварительно закрыв пробками. При этом восстанавливаются как ионы Cu^{2+} , так и ионы Cu^{3+} , и наблюдается выпадение белого осадка CuJ : $(3-x)\text{Cu}^{2+} + 2(3-x)\text{J}^- \rightarrow (3-x)\text{CuJ} + \frac{1}{2}(3-x)\text{J}_2$, $x\text{Cu}^{3+} + 3x\text{J}^- \rightarrow x\text{CuJ} + x\text{J}_2$. На титрование выделившегося при этом J_2 в общем случае идет объем $V_1 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Во вторую колбу к растворенной пробе добавляли концентрированную соляную кислоту в таком же количестве, что и в первую, и полученный раствор кипятили в течение 10 минут. При этом вся медь переходит в двухвалентное состояние, и дальнейшее приливание 20 мл 20%-ного раствора КJ приводит к выпадению всего количества содержащейся в аликвоте меди в виде CuJ . На титрование выделившегося в этом случае J_2 пойдет объем V_2 титранта.

В каждом эксперименте проводили по 3 независимых титрования в серии, в качестве истинного значения объема пошедшего титранта, брали среднее арифметическое значение. В процессе титрования, в пределах одной серии экспериментов, наблюдалась хорошая сходимость

результатов. Ошибка иодометрического метода определения содержания кислорода (у) составляла не более 0.03 в формульных единицах.

Если в фазе $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ содержится « Cu^{3+} », то $V_2 < V_1$, и доля « Cu^{3+} » в исходной фазе определится из соотношения:

$$\alpha(\text{Cu}^{3+}) = [\text{Cu}^{3+}] / ([\text{Cu}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}]) = (V_1 - V_2) / V_2.$$

Содержание кислорода в твердом растворе состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ в этом случае рассчитывали по формуле:

$$y = 6.5 + 1/2\alpha + 1/2x$$

Результаты иодометрического анализа, проводимого по данной методике, не зависят от того, какой из элементов (медь или кислород) находится в “аномальной” степени окисления. Необходимо отметить, что существуют и другие методики определения содержания кислорода в образцах состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$.

3.2.5. Мессбауэровская спектроскопия

Анализ локального кислородного окружения зондовых атомов железа ^{57}Fe в образцах проводился с помощью мессбауэровской спектроскопии. Спектры получены на спектрометре электродинамического типа с постоянным ускорением при комнатной температуре (каф. Радиохимии Химфака МГУ). В качестве источника γ -излучения использовался $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$. Значения изомерных сдвигов рассчитывались относительно α -железа.

3.2.6. Высокотемпературная оптическая микроскопия.

Высокотемпературная оптическая микроскопия проводилась на микроскопе МБС-10 (ЛОМО, Россия) с нагревательным столиком Leitz (Германия) и видеовыводом на компьютер. Небольшое количество (~100 мг) тщательно перетертого образца помещали в платиновую чашечку, температура которой измерялась подведенной к ней термопарой. Нагрев образцов до 900°C проводили со скоростью 10°C/мин, после чего нагревали до 1000°C со скоростью 2°C/мин. Съёмку проводили на воздухе в температурном интервале 930 – 1000°C с шагом 10°C. Калибровку прибора осуществляли по плавлению BaCl_2 ($T_{\text{пл}} = 961^\circ\text{C}$).

3.2.7. In situ измерение электрического сопротивления.

Резистивные измерения осуществлялись путем контроля сопротивления *in situ*. Для этого анализируемые образцы, с механически прикрепленными к ним платиновыми контактами, помещались в трубчатую печь около спая контрольной калиброванной Pt/Pt-Rh термопары и нагревались до 900°C со скоростью 10°C/мин, после чего нагревали до 1000°C со скоростью ~ 1°C/мин. Температура плавления определялась по началу скачка на кривой зависимости сопротивления от температуры. Калибровка установки производилась на образцах NaCl, с температурой начала плавления 801°C.

На исследуемые образцы перед измерением термическим напылением на установке Univex 300 фирмы Leybold (Германия) наносили слой золота. Для этого, навеску ~ 0.5 г в танталовой лодочке вносили в камеру, в которой создавали вакуум $P \sim 10^{-6}$ бар, а затем лодочку с навеской нагревали. Толщина получающегося слоя составляла ~ 0.5 мкм.

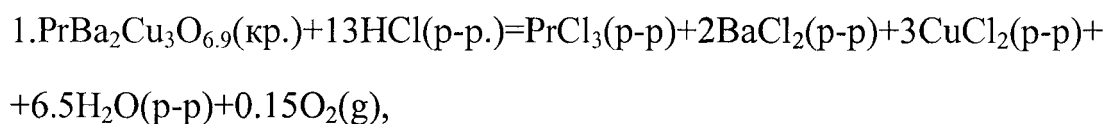
3.2.8. Микронзондовый анализ

Для изучения элементного состава образцов использовали сканирующий электронный микроскоп Philips ESEM с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа и энергодисперсионным детектором. Регистрацию рентгеновского спектра проводили в течение 2 минут, затем полученный спектр обрабатывали с помощью стандартного программного обеспечения микроскопа в безэталонном режиме. Определение элементов проводили по Cu-K, Pr-L, Ba-L линиям спектра. Относительная ошибка при определении соотношения катионов составляла $< 5\%$. В работе было определено соотношение катионов в матрице 200×200 мкм, а также определен типичный состав зерна исследуемой фазы (определение состава осуществляли обычно для 10-15 зерен).

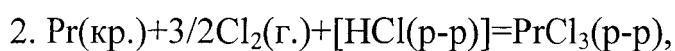
3.2.9. Определение энтальпии образования

В настоящей работе экспериментально были определены значения энтальпии реакции фазы $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ и ряда твердых растворов состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ с 1,07 н соляной кислотой. По полученным результатам с привлечением надежных литературных данных были рассчитаны энтальпии образования твердого раствора различного состава из элементов и оксидов.

Тепловое значение калориметрической системы определяли электрическим способом при помощи потенциометрической схемы с точностью до нескольких сотых долей процента. Величина теплового значения калориметра (W) была найдена равной $(344,55 \pm 0,25)$ Дж/Ом. Доверительные интервалы здесь и далее рассчитаны с вероятностью 95%. В работе использовали следующий термохимический цикл:



где $\Delta_f H_m^0(1) = (-788.6 \pm 5.9)$ кДж/моль



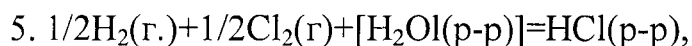
где $\Delta_f H_m^0(2) = (-1183.3 \pm 2.0)$ кДж/моль [143, 144]



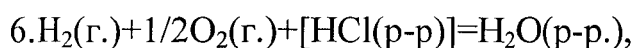
где $\Delta_f H_m^0(3) = (-867.3 \pm 1.6)$ кДж/моль [145]



где $\Delta_f H_m^0(4) = (-256.7 \pm 1.7)$ кДж/моль [146, 144]



где $\Delta_f H_m^0(5) = (-164.4 \pm 0.1) \text{ кДж/моль}$ [147],



где $\Delta_f H_m^0(6) = (-285.85 \pm 0.01) \text{ кДж/моль}$ [147]

В конечном итоге,

$$\Delta_f H_m^0 = -\Delta_f H_m^0(1) + \Delta_f H_m^0(2) + 2\Delta_f H_m^0(3) + 3 \Delta_f H_m^0(4) - 13\Delta_f H_m^0(5) + 6.5\Delta_f H_m^0(6).$$

3.3. Методика закалки образцов для построения фазовой диаграммы

Для проведения конечных закалочных экспериментов с целью определения термической стабильности $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ при температурах, соответствующих надсолидусной области, рентгенографически однофазные образцы подвешивали в вертикальную печь на платиновую проволоку около спая контрольной калиброванной Pt/Pt-Rh термопары, нагревали до заданной температуры и выдерживали в течение 30-60 минут. Закалку осуществляли пережиганием электрическим током тонкой никелевой проволоки, фиксирующей образцы на держателе, и сбрасыванием образцов в жидкий сплав Вуда (рабочая температура $\sim 100^\circ\text{C}$). С не смачиваемой поверхности образцов капли сплава Вуда удаляли скальпелем и затем с помощью РФА определяли их фазовый состав, уделяя особое внимание присутствию вторичных фаз, возникших в силу частичного плавления образцов.

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Особенности синтеза твердых растворов $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$

В связи с отсутствием в литературе достаточно корректных данных о предельной степени замещения в твердом растворе $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$, в настоящей работе образцы указанного твердого раствора были получены с использованием двух групп методов – твердофазный синтез и синтез с использованием стадии химической гомогенизации исходных компонентов. В качестве твердофазного метода использовали традиционный керамический синтез, который наиболее часто используется для получения фазы $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$, а также плав нитратов, в качестве методов химической гомогенизации были выбраны криохимический синтез и распылительная сушка. Необходимо отметить, что за счет практически молекулярного уровня смешения компонентов в растворе и сохранения последнего на последующих стадиях синтеза, для методов химической гомогенизации можно получить гомогенный продукт, избежав характерных для керамического метода процессов повторного помола и обжига, загрязняющих продукт и приводящих к неконтролируемому росту зерен.

Одним из параметров, характеризующих используемый метод синтеза, является микроструктура получаемых образцов. На рис. 11 приведены микрофотографии образцов, полученных различными методами синтеза. Можно видеть, что образцы, полученные

твёрдофазным методом (рис.11а и 11б) имеют достаточно неоднородную микроструктуру и большой размер кристаллитов (20-50 мкм). В то же время образцы, полученные с использованием методов

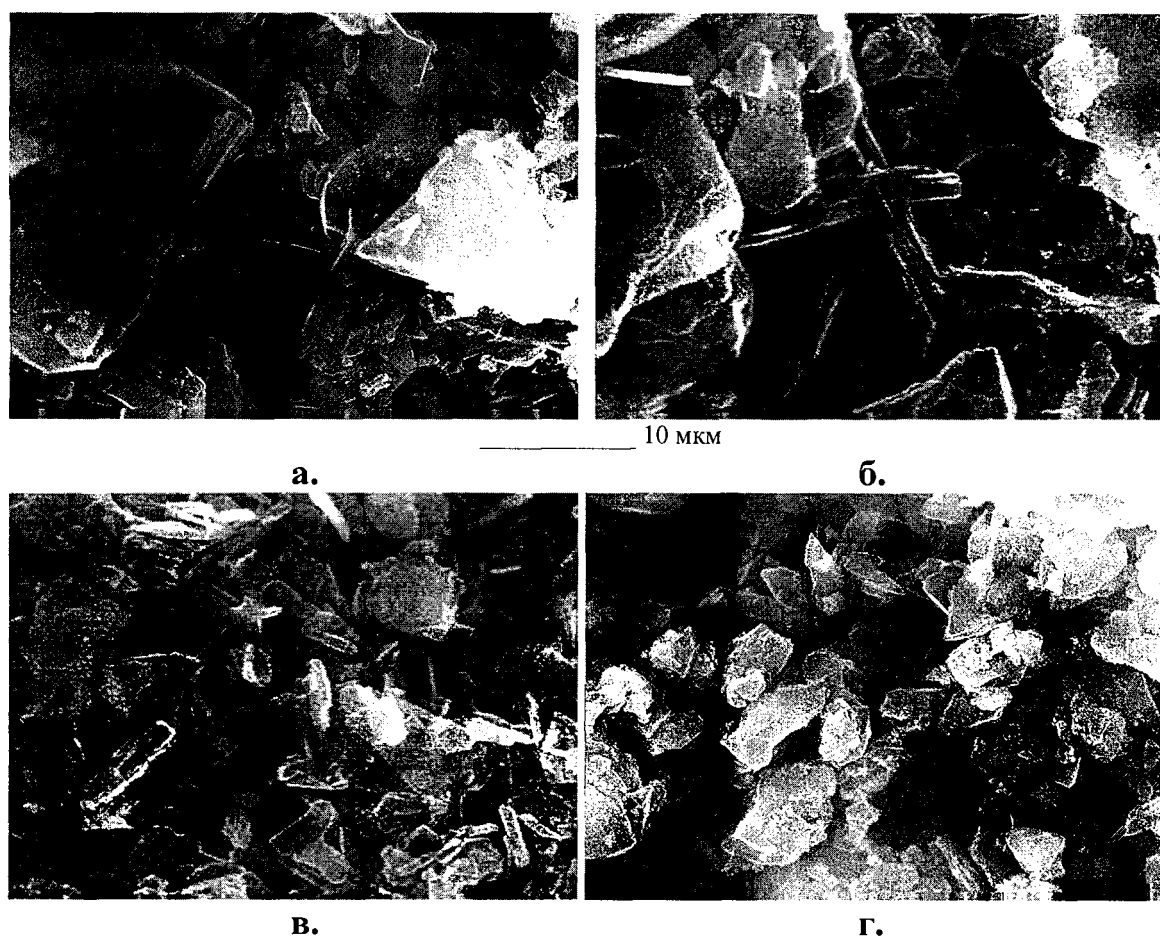


Рис.11. Микроструктура образцов $Pr_{1.4}Ba_{1.6}Cu_3O_y$ полученных керамическим методом (а), плавом нитратов (б), распылительной сушки (в) и с использованием криохимического метода (г)

химической гомогенизации, отличаются высокодисперсной структурой и более однородным распределением частиц по размерам. Уместно отметить, что в результате применения криохимического метода синтеза размер образующихся частиц минимален и составляет $\sim 1-3$ мкм (Рис. 11г).

Использование химических методов синтеза позволяет существенно

сократить время отжига, необходимое для получения твердых растворов замещения $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Табл.4). Особенно важно, что при этом происходит увеличению реально достигаемой степени замещения бария на празеодим до $x = 0.9$. Последнее становится возможным, по-видимому, вследствие достаточно высокой удельной поверхности получаемых оксидных порошков, что, в свою очередь, приводит к повышению их активности в процессах твердофазного взаимодействия.

Таблица 4.

Степень замещения в образцах $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$

Метод и условия синтеза	Номинальный состав	Присутствующие фазы (по данным РФА)
Стандартный керамический метод T = 940°C T = 100 часов	$\text{Pr}_{0.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$	$\text{Pr123ss} + \text{BaCuO}_2 + (\text{CuO})$
	$\text{Pr}_{1.0}\text{Ba}_{2.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$	$\text{Pr123ss} + \text{BaCuO}_2 + (\text{CuO})$
	$\text{Pr}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_y$	$\text{Pr123ss} + \text{BaCuO}_2 + (\text{CuO})$
	$\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.6}\text{Ba}_{1.4}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_y$	$\text{Pr123ss} + \text{Pr}_2\text{CuO}_4 + (\text{CuO})$
	$\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$	$\text{Pr123ss} + \text{Pr}_2\text{CuO}_4 + (\text{CuO})$
	$\text{Pr}_{2.0}\text{Ba}_{1.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$	$\text{Pr123ss} + \text{Pr}_2\text{CuO}_4 + (\text{CuO})$
Плавнение нитратов	$\text{Pr}_{0.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$	$\text{BaCuO}_2 + (\text{CuO})$
	$\text{Pr}_{1.0}\text{Ba}_{2.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$	$\text{BaCuO}_2 + (\text{CuO})$
	$\text{Pr}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss

T = 940°C T = 70 часов	$\text{Pr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.6}\text{Ba}_{1.4}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{2.0}\text{Ba}_{1.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss + Pr_2CuO_4 + (CuO)
Криохимия T = 940°C h = 30 часов	$\text{Pr}_{0.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss + BaCuO_2 + (CuO)
	$\text{Pr}_{1.0}\text{Ba}_{2.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.6}\text{Ba}_{1.4}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{2.0}\text{Ba}_{1.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss + Pr_2CuO_4 + (CuO)
Распылительная сушка T = 940°C h = 30 часов	$\text{Pr}_{0.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss + BaCuO_2 + (CuO)
	$\text{Pr}_{1.0}\text{Ba}_{2.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.6}\text{Ba}_{1.4}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss
	$\text{Pr}_{2.0}\text{Ba}_{1.0}\text{Cu}_3\text{O}_y$	Pr123ss + Pr_2CuO_4 + (CuO)

По-видимому, единственной работой, в которой с использованием керамического метода синтеза были получены составы с $x = 0.9$ можно считать синтез, проведенный Luo et al. [103], который включал в себя

отжиг в течение 150 часов с многочисленными промежуточными перетираниями образцов. Более того, твердофазный синтез, как правило, приводит к неконтролируемому росту кристаллитов и, как следствие, помимо химической, возникает также и гранулометрическая неоднородность, что в совокупности с анизотропией кристаллитов фазы Pr₁₂₃ приводит к невоспроизводимости ее свойств.

Таким образом, в результате предварительных исследований, нами было показано, что традиционный керамический метод неэффективен для получения образцов Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_z с большими степенями замещения.

Для корректного получения фаз и анализа фазовых соотношений в рассматриваемой системе Pr-Ba-Cu-O необходимо использовать методы химической гомогенизации, приводящие к образованию более активных и высокоомогенных оксидных реагентов за относительно небольшие временные интервалы, а также позволяющие получать образцы с большими значениями степени замещения x ($x > 0.6$). Только в этом случае может быть определена истинная предельная степень замещения в твердом растворе Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y, достигающая, по нашим данным, величины $x=0.9$ при 950°C.

4.2 Фазовые соотношения в системе Pr-Ba-Cu-O

4.2.1. Термическая стабильность твердого раствора Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y

В настоящей работе термическая стабильность твердого раствора Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y была исследована рядом методов – ДТА, закалочные

эксперименты, измерение сопротивления *in situ*, а также высокотемпературная оптическая микроскопия. На рисунке 12 приведены результаты ДТА.

Необходимо подчеркнуть, что температура начала пика макроплавления, значение которой в некоторых работах [93] приведено как начало перитектического распада фазы Pr123, по нашим данным существенно превышает истинное значение T_p .

Это связано с тем, что начало процесса плавления R123ss на кривой ДТА должно отображаться небольшим пиком или изломом, расположенным до пика макроплавления фазы. Действительно, в процессе распада Pr123ss, который, в зависимости от степени замещения, может протекать по одной из следующих схем – $\text{Pr123ss} = \text{Pr}_2\text{CuO}_4 + \text{L} + \text{O}_2$ или $\text{Pr123ss} = \text{PrBaO}_3 + \text{L} + \text{O}_2$ - участвуют четыре равновесные фазы. Поэтому для данной четырехкомпонентной системы при фиксированном $p_{\text{O}_2}=0.21$ атм число степеней свободы $4-4+2-1=1$, то есть система условно моновариантна.

В результате, Pr123ss действительно имеет точку плавления при фиксированном $x=f(T)$, однако «ареста» температуры и четко выраженного эндоэффекта при этом не наблюдается, и «растянутая» форма соответствующего пика (или излома) отражает движение системы вдоль линий солидуса $x(T)$ и ликвидуса $L(T)$ при увеличении температуры вплоть до таких значений, при которых твердый раствор с уже меньшей степенью замещения не может существовать.

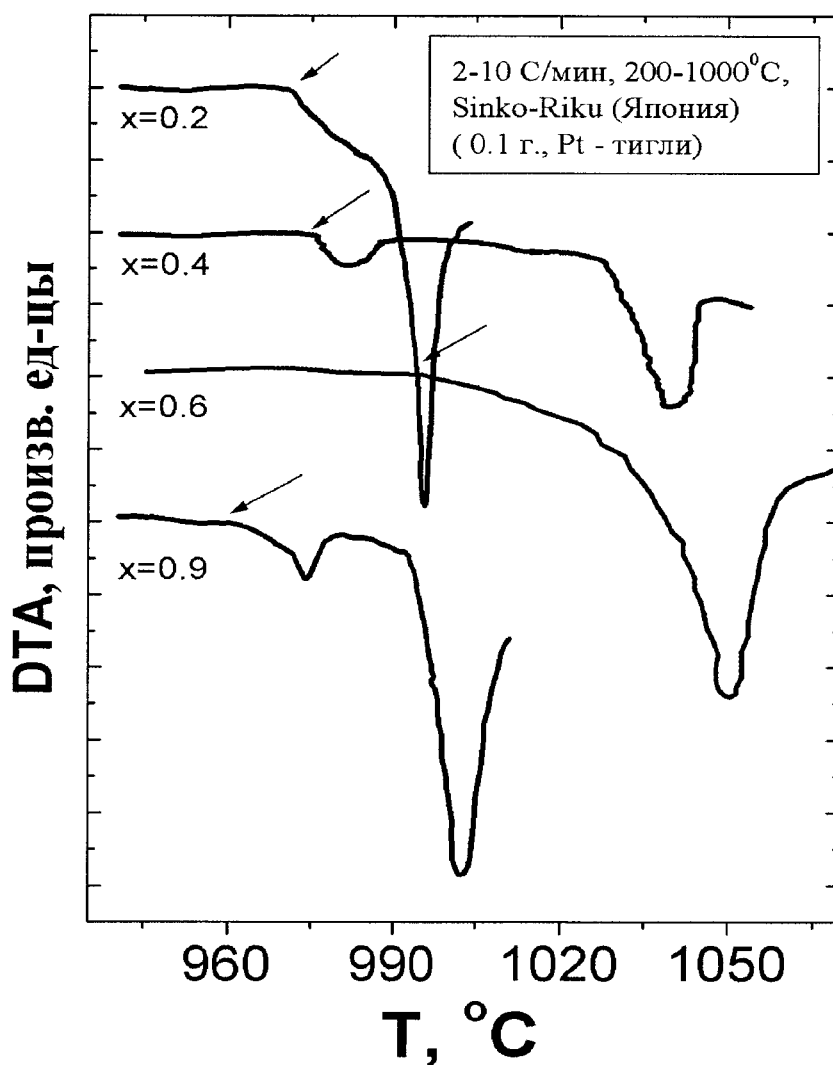


Рис.12. Результаты ДТА образцов $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$

Правильность такого рассмотрения подтверждают данные высокотемпературной оптической микроскопии. На рисунке 13 приведены микрофотографии образца состава $Pr_{1.6}Ba_{1.4}Cu_3O_y$, полученные при 950 и 1005°C.

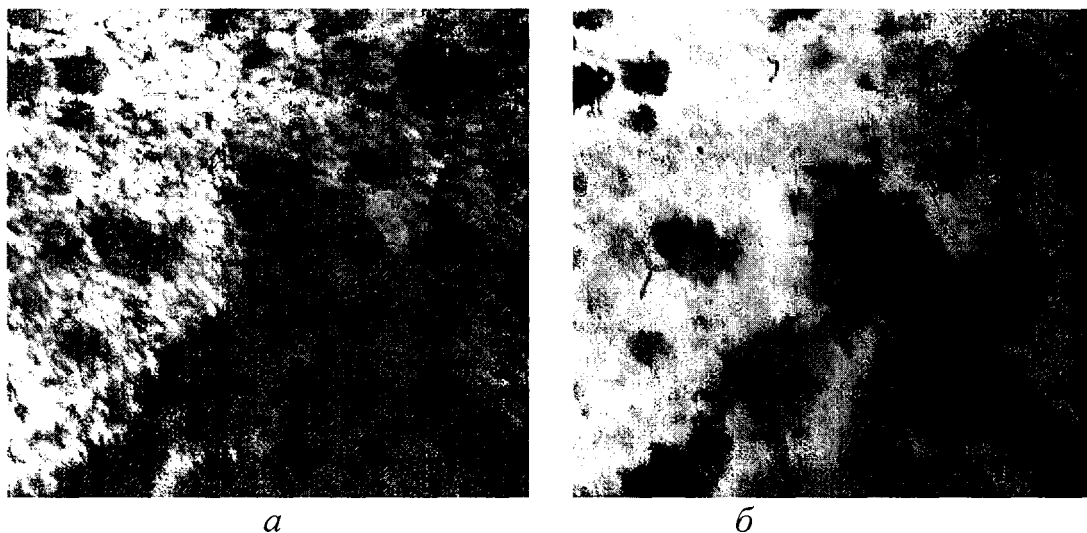


Рис.13. Микрофотографии образцов $Pr_{1.6}Ba_{1.4}Cu_3O_y$ при 950 °C (а) и 1005 °C (б)

Нетрудно заметить, что при 1005°С в образце уже присутствуют следы жидкости. Следовательно, температура начала пика макрорастворения (Рис.12) для состава $Pr_{1.6}Ba_{1.4}Cu_3O_y$, соответствующая 1050°С, не может соответствовать началу перитектического распада. Как видно из рисунка 12, в области 1000°С кривая ДТА для $Pr_{1.6}Ba_{1.4}Cu_3O_y$ претерпевает излом, который, по-видимому, и следует принимать за начало плавления фазы Pr123ss.

Для подтверждения полученных результатов, в настоящей работе была предпринята попытка оценить температуру плавления полученного твердого раствора $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ с помощью измерения сопротивления образцов *in situ*.

Этот метод основан на том, что величина сопротивления в твердом теле на несколько порядков больше, чем в жидкости, что делает метод высокочувствительным для обнаружения даже небольших количеств жидкости в системе.

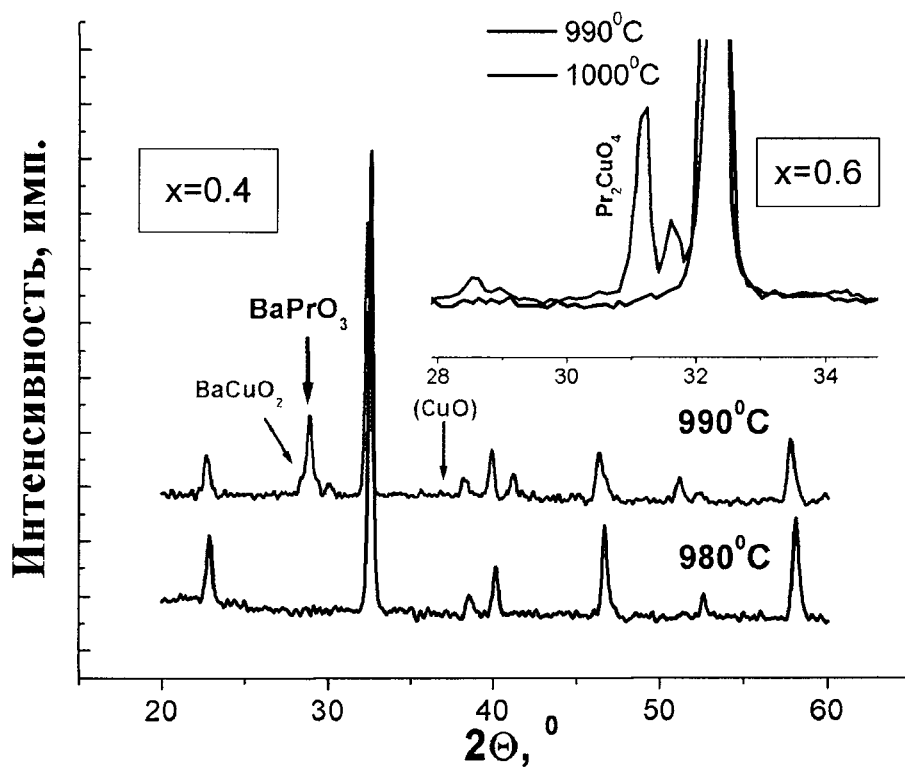
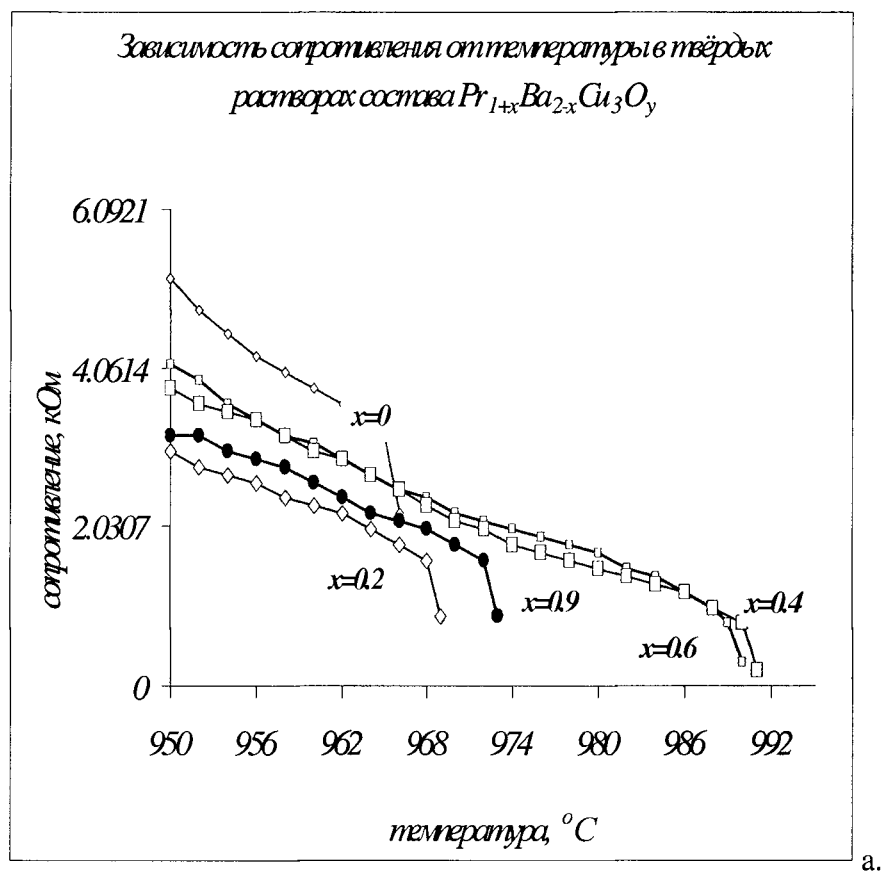


Рис. 14. Определение верхней границы стабильности твердого раствора $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$:
а. Зависимость сопротивления от температуры, **б.** РФА спектры закаленных образцов.

На рисунке 14а представлены полученные зависимости

сопротивления от температуры для $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ с различной степенью замещения.

Заметим, что на кривых $R(T)$ действительно наблюдается скачкообразное изменение сопротивления в области температур, соответствующих пику микроплавления на кривых ДТА, что, по-видимому, и свидетельствует о начале перитектического распада твердого раствора замещения $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ с фиксированным значением x .

Интересно отметить, что значения температур, соответствующих скачку на кривых $R(T)$, как и эндоэффектов на кривых ДТА, для составов середины ряда ($x=0.4, 0.6$) выше, чем для крайних составов ($x=0.0$ и 0.9).

Рассмотренные выше результаты по определению термической стабильности хорошо согласуются с данными закалочных экспериментов. На рисунке 146 приведены типичные рентгенограммы для составов $\text{Pr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Cu}_3\text{O}_y$ и $\text{Pr}_{1.6}\text{Ba}_{1.4}\text{Cu}_3\text{O}_y$. Очевидно, что образцы, закаленные из однофазной по данным [10] области (990°C для состава $\text{Pr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Cu}_3\text{O}_y$ и 1005°C для $\text{Pr}_{1.6}\text{Ba}_{1.4}\text{Cu}_3\text{O}_y$), по нашим данным содержат значительное количество примесных фаз (Рис.146). Следует также отметить, что при переходе от твердого раствора с $x=0.4$ к составу с $x=0.6$ происходит изменение продуктов перитектического распада и вместо фазы PrBaO_3 на рентгенограмме присутствует купрат празеодима Pr_2CuO_4 . Этот факт согласуется с известным из литературы изотермическим сечением системы Pr-Ba-Cu-O . Как видно из рис.7,

выше температуры перитектического распада твердый раствор $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ в случае минимальной степени замещения находится в равновесии с фазой PrBaO_3 и жидкостью, в то время как состав с максимальной степенью замещения находится в равновесии с купратом бария и расплавом.

Таким образом, было показано, что для более корректного определения термической стабильности твердого раствора состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ необходимо проводить комплексный анализ с использованием ряда методов.

4.2.2. Политермическое сечение BaCuO_2 -“ $\text{Pr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ”.

Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют предложить схему фазовых соотношений, отличающуюся от общепринятой (Рис.15). Несмотря на достаточно сильный разброс экспериментальных точек, полученных различными методами, а также литературных данных, уникальная куполообразная форма кривой солидуса для этой системы очевидна.

Верхняя граница области стабильности, полученная нами, в среднем располагается ниже соответствующих значений, опубликованных в работе [10] на величину порядка 50°C . В то же время, характер формы кривой солидуса наиболее близок к данным работы [92].

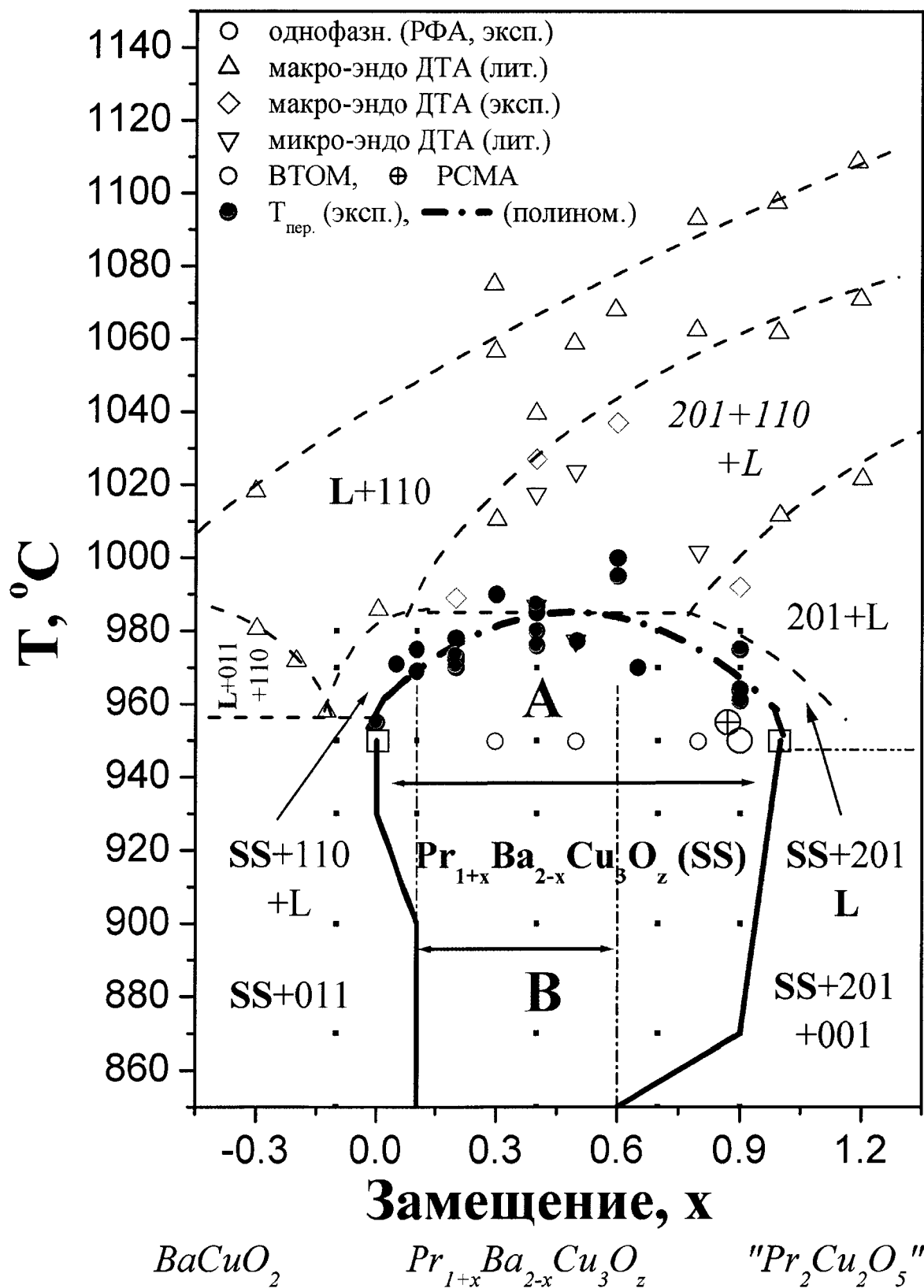


Рис.15. Схема политермического сечения $BaCuO_2$ - $Pr_2Cu_2O_5$

Как видно из приведенной диаграммы, выше максимальной температуры перитектического распада в системе отсутствует твердый раствор на основе фазы Pr123 (поля $\text{PrBaO}_3 + \text{L}$, $\text{PrBaO}_3 + \text{Pr}_2\text{CuO}_4 + \text{L}$, $\text{Pr}_2\text{CuO}_4 + \text{L}$). Ниже этой температуры область твердого раствора расположена между трехфазными областями $\text{Pr123}_{\text{ss}} + \text{PrBaO}_3 + \text{L}$ (в области, обогащенной барием) и $\text{Pr123}_{\text{ss}} + \text{Pr}_2\text{CuO}_4 + \text{L}$ (для области, обогащенной празеодимом). При температурах ниже 955°C для составов, обогащенных барием, равновесными являются фазы BaCuO_2 и Pr123_{ss} . Для области, обогащенной празеодимом, ниже 945°C в равновесии находятся фазы Pr_2CuO_4 , Pr123_{ss} и CuO . Необходимо отметить, что верхняя граница области стабильности твердого раствора $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ располагается существенно ниже аналогичных границ для других $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Ранее было показано [8], что термическая стабильность твердого раствора состава $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \dots$) уменьшается при замещении части бария на редкоземельный элемент (увеличение x), что связывают с симбатным возрастанием степени гетеровалентного замещения и степени окисления меди.

В то же время, при переходе от систем с твердыми растворами типа $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ к твердому раствору $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ происходит смещение точки максимума плавления от 0.05-0.1 [8] до 0.5-0.6, и последнее характерно только для празеодимовой системы. Подобное смещение означает существенное увеличение стабильности твердого раствора по сравнению с исходной, незамещенной, фазой.

Может существовать, по крайней мере, два объяснения подобному аномальному поведению. Во-первых, невозможно рассматривать стабильность твердого раствора совершенно изолированно, без учета того факта, что его распад представляет собой перитектическую реакцию, а следовательно, необходимо учитывать также энергии Гиббса фаз, образующихся при плавлении твердого раствора. В этом случае смещение максимума плавления может быть связано с отсутствием в равновесии «обычных» фаз R211 или R422 [8] и появлением фазы PrBaO_3 , содержащей четырехвалентный празеодим. Во-вторых, стабилизация фазы твердого раствора может происходить за счет энтропийных факторов, вызванных замещением, которое приводит к разупорядочению подрешеток празеодима и бария, а также кислорода. При этом избыток «дырочных» носителей заряда при гетеровалентном замещении может локализоваться не на меди, как в других системах, а на празеодиме, обладающим аномальной устойчивостью четырехвалентного состояния.

Таким образом, для корректного получения и анализа фазовых соотношений в рассматриваемой системе необходимо использовать методы химической гомогенизации, длительные времена отжига и независимые методы физико-химического анализа. Только в этом случае может быть определена истинная предельная степень замещения в твердом растворе $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$, достигающая, по нашим данным, величины $x=0.9$ при 950°C . К особенностям рассматриваемой системы относится также то, что максимум температуры перитектического

распада соответствует $x=0.6$, линия солидуса для указанных твердого раствора лежит при аномально низких температурах, а в равновесии с расплавом и фазой твердого раствора вместо фаз типа R_2BaCuO_5 может находиться фаза $PrBaO_3$. Все отмеченные черты, видимо, свидетельствуют о проявлении аномального поведения, связанного с особенностями электронной конфигурации празеодима и с особой локальной структурой, реализующейся в полученных образцах твердого раствора замещения.

4.3 Особенности структуры твердого раствора $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$

4.3.1. Параметры элементарной ячейки

В зависимости от катионного упорядочения в структуре фазы $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ может наблюдаться различная симметрия элементарной ячейки. Отражением этого факта является то, что область существования твердых растворов можно условно разделить на три интервала (Рис.16). В первом из них ($0 \leq x \leq 0.1$) образцы характеризуются либо тетрагональной (после получения и закалки с высоких температур), либо ромбической (после окисления) симметрией элементарной ячейки.

Параметры a и $c/3$ ($a < c/3$) в этом интервале закономерно уменьшаются из-за замещения ионами Pr^{3+} ионов Ba^{2+} с большим ионным радиусом. При дальнейшем замещении Ba^{2+} на Pr^{3+} происходит изменение заселенности кислородных позиций, в том числе «запрещенных» (цепочек упорядоченных вакансий), что приводит к

«тетрагонализации» структуры окисленных образцов при $x \approx 0.1-0.2$.

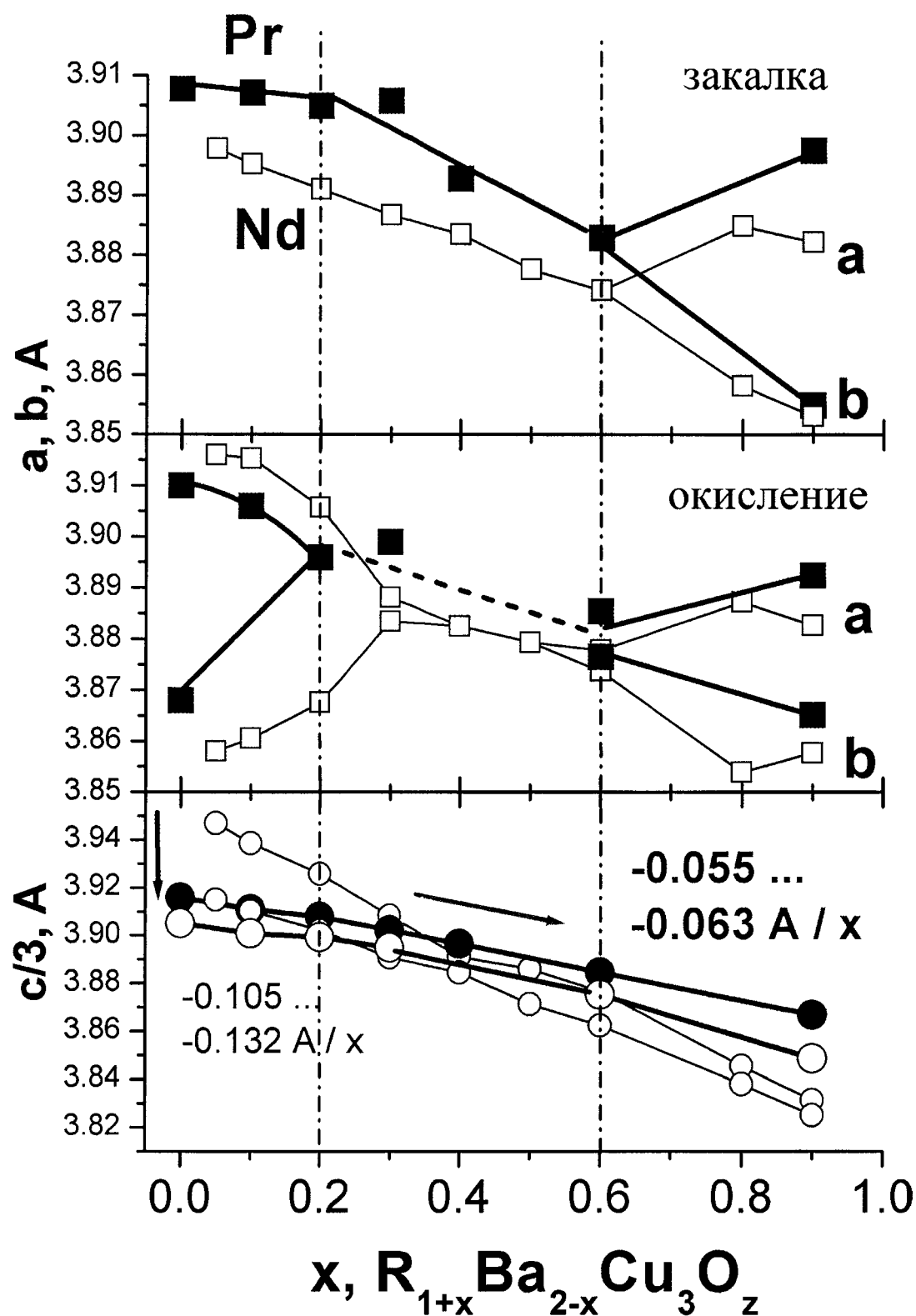


Рис.16. Зависимость параметров элементарной ячейки фазы переменного состава $Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_z$ от степени замещения x .

Твердый раствор в этом интервале составов ($0.1 < x < 0.6$, «336» фаза) представляет собой тетрагональную фазу, в которой, в отличие от 123 фазы, катионная и анионные подрешетки разупорядочены. Наконец, для составов третьего интервала ($0.6 < x \leq 0.9$) во всем диапазоне температур наблюдается ромбическое искажение элементарной ячейки (Рис.16), и фаза типа 213 является ромбической во всей области ее существования, включая высокотемпературную область.

Возникновение ромбического искажения элементарной ячейки является следствием упорядочения ионов бария и неодима в бариевых позициях, отличного от упорядочения, характерного для незамещенной фазы 123. Фазы 123 и 213, принадлежащие противоположным концам области гомогенности твердых растворов, являются различными структурными типами. Возникновение структуры, состоящей из чередующихся цепочек ионов бария и цепочек ионов неодима в бариевой позиции, предопределяет также переупорядочение ионов кислорода. Интересно отметить, что этот переход является вторичным явлением, поскольку ромбичность 213 фазы связана с особенностями катионной подрешетки [8].

4.3.2. Кислородная нестехиометрия $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$.

Интересно, что на трехмерной диаграмме «состав-содержание кислорода-температура» (Рис.17) также наблюдаются три интервала, различающиеся симметрией элементарной ячейки. В 123 фазе, обладающей максимальной кислородной нестехиометрией, упорядочение кислородной подрешетки при понижении температуры

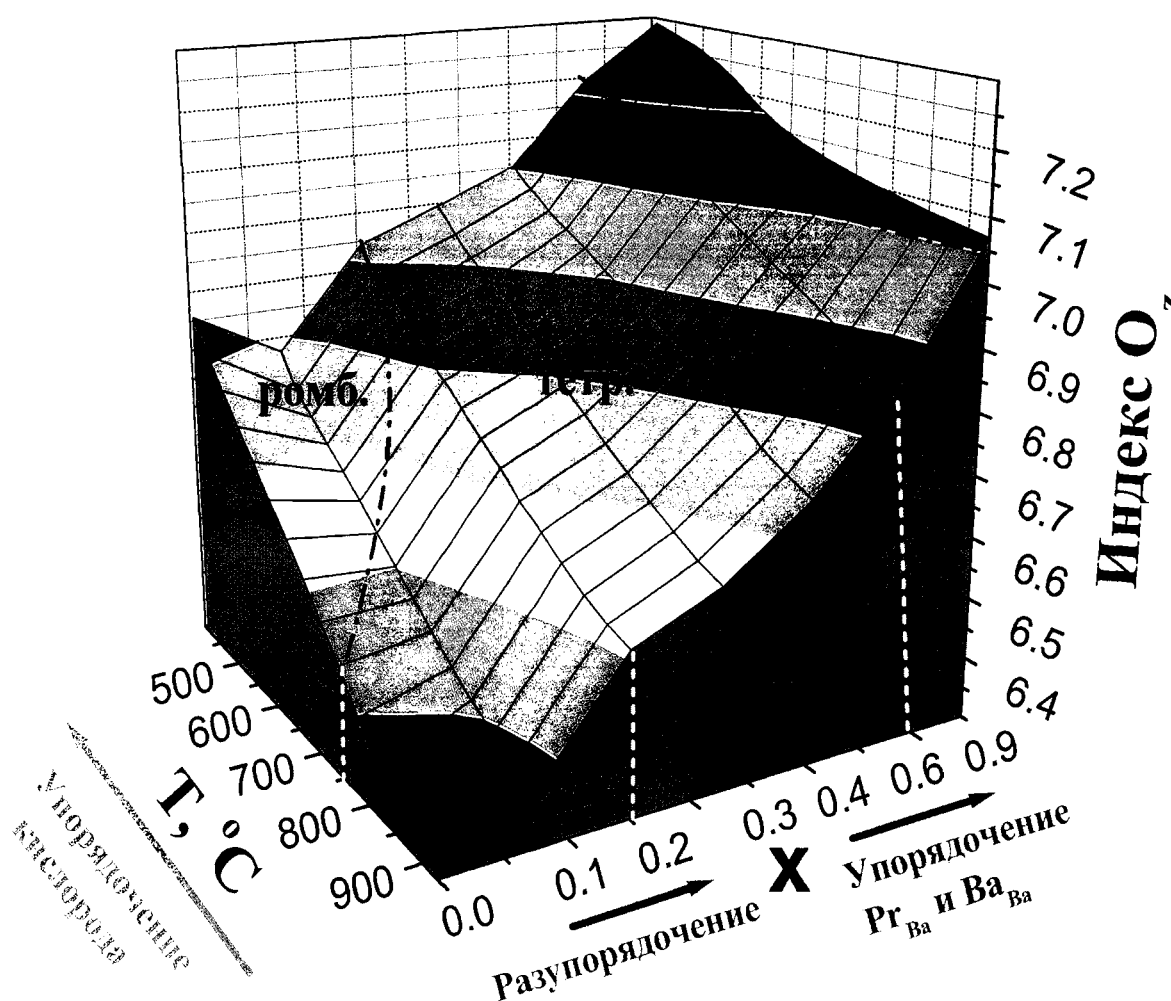


Рис.17. Сечение $P(\text{O}_2)$ - T - x - z -диаграммы системы $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ при $P(\text{O}_2)=0.21$ атм

(окислительный отжиг) вызывает изменение симметрии решетки.

Этот тетра-орто-переход является следствием изменения кислородного содержания в фазе и невозможностью присутствия кислорода в разупорядоченном состоянии при концентрациях, выше критической.

В фазе 336 становится невозможным присутствие чередующихся высокоупорядоченных цепочек --O--Cu--O-- и цепочек упорядоченных вакансий, поскольку статистически распределенные ионы Pr^{3+} в позициях бария способствуют вхождению дополнительных атомов кислорода в позиции кислородных вакансий.

Необходимо подчеркнуть, что температурная зависимость $z(T)$ содержания кислорода в твердом растворе $\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_3\text{O}_z$ имеет, в отличие от известного (базового) соединения $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, ярко выраженный сигмоидный характер с точкой перегиба в районе 690-720°C. Учитывая, что по сравнению с фазой 123 фаза 213 имеет более узкую область кислородной нестехиометрии на фоне его более высокого абсолютного содержания ($z=7.0\text{--}7.3$ и $z=6.2\text{--}6.95$, соответственно), рассмотренные особенности свидетельствуют о структурном фазовом переходе, отличном от «тетра-орто» перехода фазы 123.

4.3.3. Локальная структура $\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_{2.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_z$.

Локальная структура зависит от упорядочения в катионной подрешетке, в связи с чем представляется интересным изучение локальной

структуры твердого раствора с максимальной степенью замещения $x=0.9$. Мессбауэровские спектры сверхпроводников $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ ($R=\text{Y, Nd, Pr, Sm, Eu, ...}$), легированных ^{57}Fe , детально исследованы, в частности, в работах [132-134].

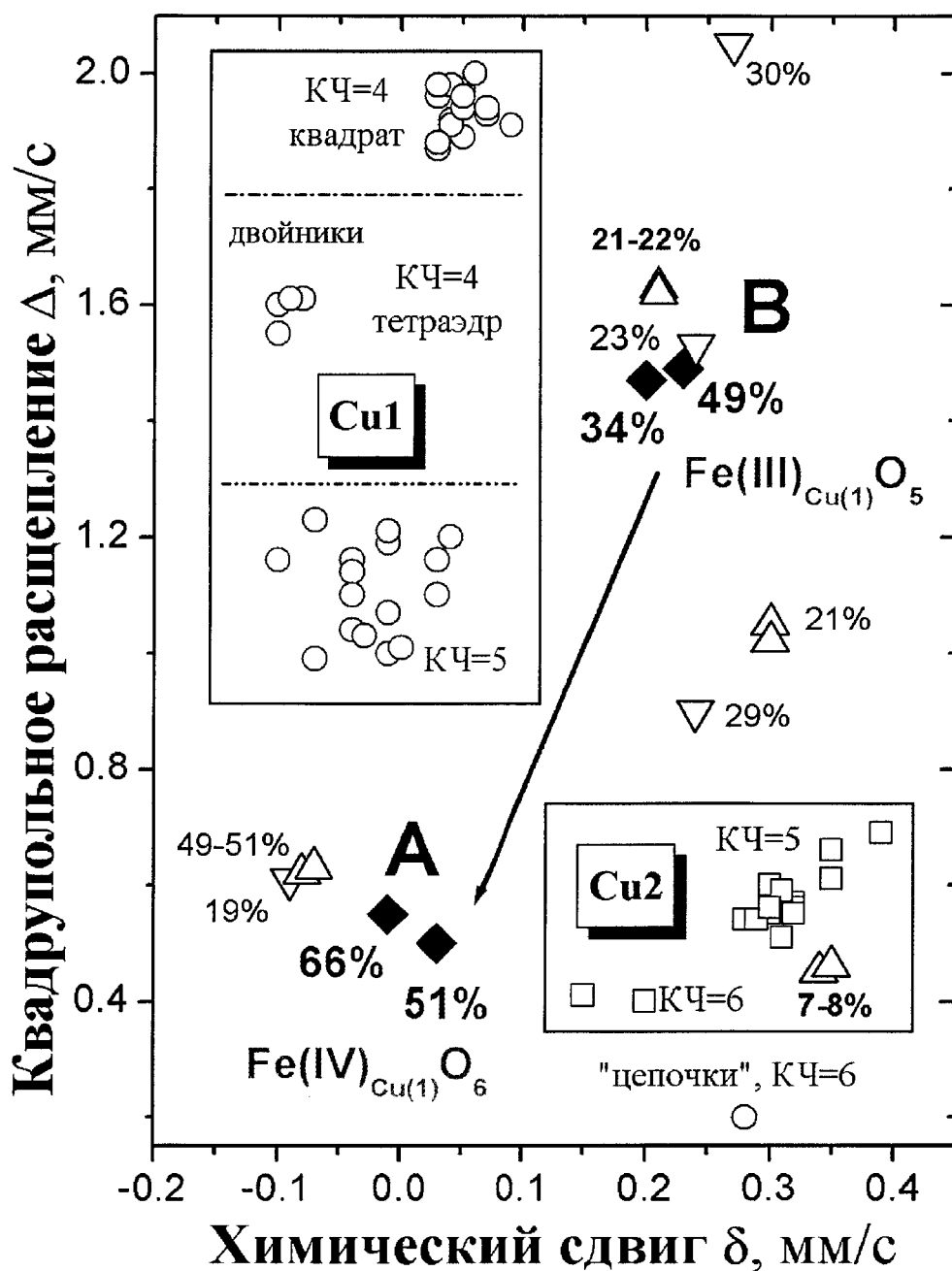


Рис.18. Типичные значения спектральных параметров для R123.

При отсутствии магнитных взаимодействий в области относительно небольших концентраций зондовых атомов (1-10 ат.%) спектры описываются обычно суперпозицией трех или четырех дублетов [132].

Типичные значения спектральных параметров для $R=Y$ приведены на рисунке 18, из которого следует, что независимо от типа исследованного материала (керамика, монокристаллы или тонкие пленки) и от его кислородной нестехиометрии ($z=6.2-6.9$) все экспериментальные результаты группируются в несколько неперекрывающихся областей. Последнее позволяет достаточно надежно соотносить спектральные компоненты с определенными типами координации зондовых атомов железа, находящихся в той или иной кристаллографической позиции подрешетки меди. В литературных источниках, как правило, рассматривают следующие случаи локального кислородного окружения атомов железа:

- (1) пятикоординированные позиции $Cu2$ в «пирамидах», образованных «сверхпроводящей» плоскостью CuO_2 и «апикальными» атомами кислорода, фиксированными в слое BaO ;
- (2) четырехкоординированные позиции $Cu1$ в «цепочках» с плоской конфигурацией «ромба», аналогичной окружению атомов $Cu1$ в полностью окисленных образцах, не содержащих ^{57}Fe ;
- (3) пятикоординированные позиции $Cu1$ в «цепочках», при этом пирамидальная координация достигается за счет двух апикальных атомов кислорода, пары атомов кислорода в

«цепочке» и одного атома кислорода, захваченного в ближнюю координационную сферу за счет заполнения «запрещенной» позиции в цепочках упорядоченных кислородных вакансий структуры $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$;

- (4) атомы со специфическим локальным кислородным окружением, принадлежащие двойниковым (или микродвойниковым) границам [133].

Считается [134], что координация атомов железа лишь с двумя или тремя атомами кислорода маловероятна, хотя первая из них типична для атомов Cu1 в наименее окисленных образцах фаз $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$.

Предполагается также, что доля шести-координированных атомов железа как в позиции «цепочек», так и в позиции «пирамид» также невелика. Таким образом, в обычных мессбауэровских спектрах присутствует «кислород-независимая» часть, относящаяся к атомам железа в позиции Cu2 , в то время как для «цепочек» оказывается характерным целый набор состояний, спектральный вклад которых изменяется при изменении индекса кислородной нестехиометрии исследуемой фазы.

Наименьшим квадрупольным расщеплением (0.5-0.7 мм/с) и наибольшим изомерным сдвигом (0.3-0.4 мм/с) обладают пяти-координированные атомы железа в позиции Cu2 , в то время как квадрупольное расщепление для четырехкоординированных атомов железа в «цепочках» наиболее велико (1.8-2 мм/с), а для пяти-координированных атомов железа в этих же позициях оно уменьшается (до 1.0-1.2 мм/с). В

последних двух случаях изомерный сдвиг достаточно близок (-0.05...0.05 мм/с), что значительно меньше, чем для атомов железа в позиции Cu2.

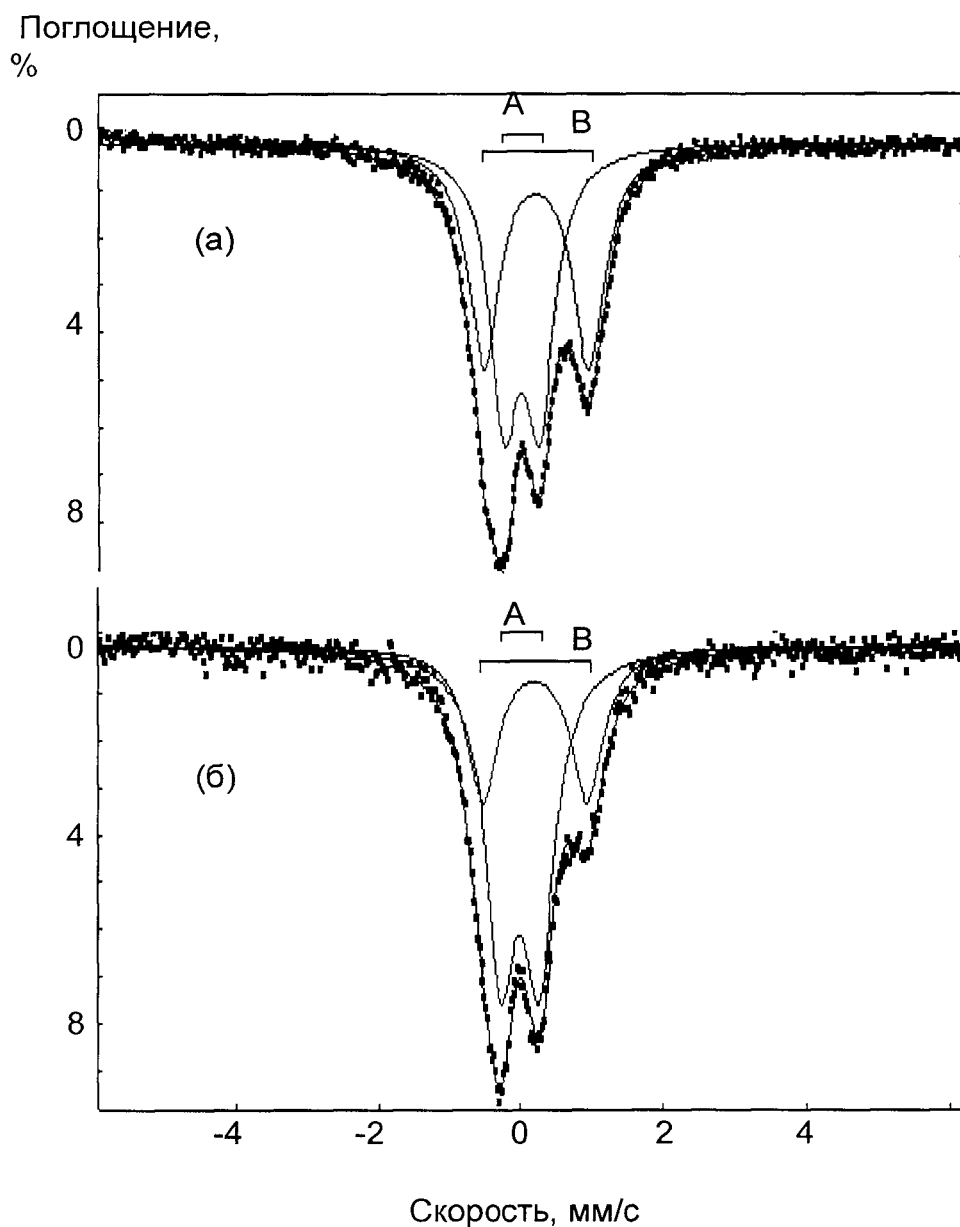


Рис.19. Мессбауэровские спектры состава $Pr_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{2.85}Fe_{0.15}O_z$ для закаленного (а) и окисленного (б) образцов.

Анализ спектров образцов $Pr_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{2.85}Fe_{0.15}O_z$ ($z = 7.0$ и 7.3) (Рис.19) показывает, что они могут быть описаны суперпозицией двух

дублетов. При этом ширина компонент дублетов (0.50 - 0.54 мм/с) обычна для данного класса соединений [134], что исключает необходимость использования дополнительных компонент (например, упоминавшейся модели четырех дублетов).

Следует отметить, что один из дублетов (А) по низкой величине квадрупольного расщепления соответствует позициям Cu_2 в «пирамидах», имея, однако, гораздо меньший изомерный сдвиг, близкий к характеристикам «цепочек» (Cu_1), в то время как дублет (В), напротив, имеет высокое квадрупольное расщепление, сопоставимое с обычно наблюдаемым для атомов железа в «цепочках», а также высокий изомерный сдвиг, характерный для «пирамид».

Сравнение спектров образцов с различными индексами кислородной нестехиометрии показывает, что при окислении заметно изменяются спектральные вклады дублетов (Рис.19). Так как общая площадь спектра при этом остается постоянной, увеличение вклада дублета А с 51.2 до 65.5% отражает рост числа соответствующих этому дублету атомов железа.

Поскольку координационные полиэдры атомов железа при случайном распределении между позициями Cu_1 и Cu_2 , по-видимому, должны существенно различаться, а миграция катионов в использованных условиях окисления (350°C) маловероятна, то наблюдаемое «перекачивание» атомов железа из состояния, характеризующегося дублетом В, в состояние А возможно только в случае, если соответствующие атомы железа занимают позиции одного

типа и при увеличении индекса кислородной нестехиометрии происходит лишь изменение их локального кислородного окружения.

Очевидно, что зондовые атомы не могут располагаться только в позициях Cu2, поскольку в этом случае невозможно объяснить как наличие двух различных дублетов, так и сам факт изменения их вкладов при варьировании содержания кислорода (z). Наиболее вероятно, полученные данные свидетельствуют о том, что все зондовые атомы находятся в кристаллографической позиции, соответствующей Cu1. Это подтверждается тем, что подобная селективность замещения характерна при введении до ~10 ат.% ^{57}Fe в структуру $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ [83], а также возможностью присутствия в данной позиции атомов железа с различным кислородным окружением, варьирующимся при изменении кислородного индекса.

Увеличение вклада дублета А при окислении указывает на большее координационное число соответствующих атомов железа. Принимая во внимание, что низкая координация (КЧ=2 или 3) нехарактерна для атомов железа в структуре рассматриваемых материалов, можно предположить, что дублет В соответствует атомам железа, имеющим координационное число пять, а дублет А - КЧ=6.

Таким образом, несовпадение полученных спектральных параметров с литературными данными для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (Рис.18) при равных величинах КЧ может быть обусловлено тем, что структура кислородной подрешетки (и, следовательно, структура координационных полиэдров железа) в твердых растворах с высокой

степенью замещения бария на РЗЭ существенно отличается от характерной для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$.

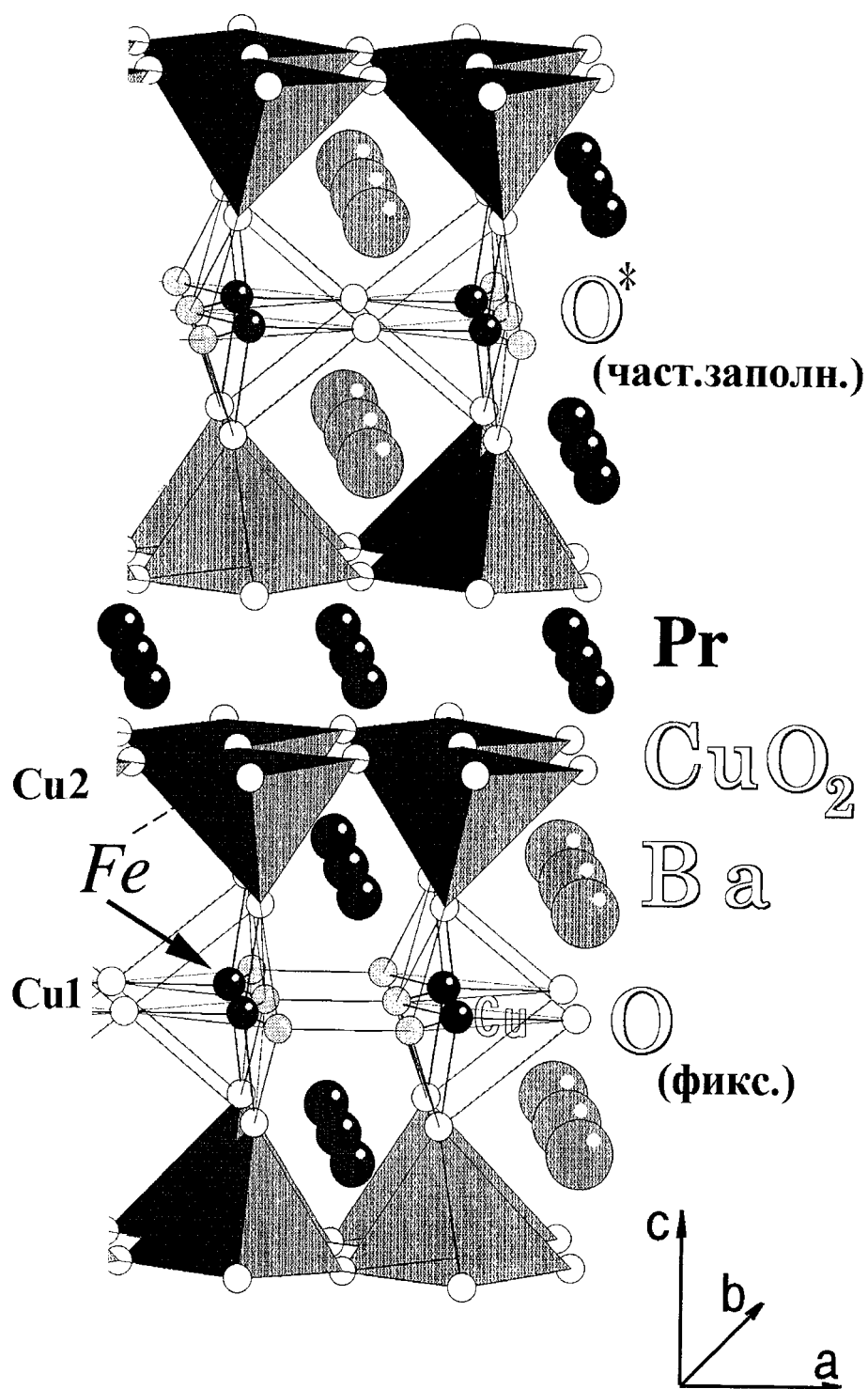


Рис.20. Кристаллическая структура $\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_{2.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_z$

Дополнительные свидетельства в пользу приведенной интерпретации могут быть получены на основании предполагаемых структурных особенностей фазы $\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_3\text{O}_z$ с предельной степенью замещения бария на празеодим (Рис.20). Рассмотрим в качестве примера полученные в последнее время [135,136,137] структурные характеристики фаз $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ и $\text{R}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_3\text{O}_z$ для $\text{R}=\text{Nd}$ с наиболее близким к Pr порядковым номером (церий не образует фаз $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$). Для $\text{R}=\text{Nd}$ независимо от степени замещения (x) бария на неодим кислородное окружение атомов Cu_2 в «пирамидах» (фаза $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$) наиболее симметрично и характеризуется четырьмя равными расстояниями $\text{Cu}-\text{O}$ (1.94-1.96 Å) от центрального атома (Cu) до лигандов (O) в основании пирамиды, а также значительно большим расстоянием $\text{Cu}-\text{O}$ до апикального кислорода (2.22-2.39Å).

При окислении практически не происходит деформации «пирамид», исключая подтягивание апикального кислорода к центральному атому из-за увеличения степени окисления последнего. В то же время, достраиваемая при окислении до «ромба» координационная сфера Cu_1 искажена за счет существенных различий между расстоянием $\text{Cu}-\text{O}$ в плоскости CuO_x (1.95-1.96Å) и расстоянием до апикального кислорода (1.81-1.85Å). Отмеченные структурные особенности универсальны, так как характерны для всех фаз $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ ($\text{R}=\text{PЗЭ}$), поэтому подобные различия в асимметрии расположения лигандов вокруг зондовых атомов могут приводить к отмечавшемуся выше большому значению квадрупольного расщепления для атомов железа в «цепочках» (как для $\text{KЧ}=4$, так и для

KЧ=5) и относительно небольшому значению этого параметра для позиции в «пирамидах» фаз $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$.

Следует также отметить, что для фаз типа $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ при образовании пяти-координированных состояний атомов железа в «цепочках» подобная «пирамида», вероятно, значительно более сжата, чем «пирамида» в позиции Cu2, не только за счет коротких расстояний «медь-апикальный кислород», но и за счет более короткого расстояния до «захваченного» атома кислорода, помещенного в обычно не занятую позицию кислородных вакансий (половина параметра элементарной ячейки в плоскости ab , то есть около 1.95Å). Поскольку более короткие длины связей обычно коррелируют с более высокой степенью окисления, вероятно, меньший изомерный сдвиг может соответствовать атомам железа в позициях Cu1.

Специфической особенностью фаз с высокой степенью замещения бария на РЗЭ (например, $\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_3\text{O}_z$ [137]) является сверхструктурное упорядочения Ba^{2+} и РЗЭ^{3+} , сопровождающееся образованием чередующихся цепочек катионов в бывшем BaO-слое структуры. Следствием такого упорядочения, а также сжатия структуры за счет замещения Ba^{2+} с большим ионным радиусом на РЗЭ^{3+} с меньшим радиусом является смещение атомов меди из идеальных позиций в углах перовскито-подобных блоков структуры и разворот медь-кислородных «пирамид» (Рис.20).

При этом существенные изменения претерпевает и кислородная подрешетка. В частности, появляются фиксированные атомы кислорода в «запрещенных» позициях между ионами бария двух соседних слоев и

зигзагообразные «разорванные» цепочки атомов кислорода O^* (в кислород-дефицитной плоскости «медь-кислород») вдоль направления цепочек ионов неодима, причем расстояния $Cu1-O^*$ в них и заселенность «цепочки» атомами кислорода могут варьироваться в определенных пределах.

Таким образом, в структуре создаются фрагменты новых медь-кислородных «пирамид», в которых фиксированы две вершины основания (апикальный кислород) и общая вершина (новый атом кислорода между соседними цепочками ионов бария, расстояние $Cu1-O \sim 2.04-2.17 \text{ \AA}$) (Табл.2), в то время как оставшиеся две вершины могут быть заселены атомами кислорода O^* при окислении образца или локально, в виде флуктуации содержания кислорода.

Можно предположить, что атомы железа будут стремиться достроить свое локальное кислородное окружение за счет атомов кислорода O^* из разорванных зигзагообразных цепочек. Очевидно, что характерная для фаз $RBa_2Cu_3O_z$ конфигурация в виде плоского «ромба» не может наблюдаться в случае $Pr_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{2.85}Fe_{0.15}O_z$ вообще, что исключает присутствие одной из обычно рассматриваемых конфигураций и упрощает спектр. Недостроенные и, следовательно, существенно искаженные «пирамиды» с $KЧ=5$ соответствуют дублету (В) с высоким квадрупольным расщеплением. При окислении доля атомов железа в этой конфигурации должна уменьшаться за счет «достраивания» пирамид до октаэдров, что и наблюдается экспериментально в виде увеличения вклада дублета А. При этом образование шестикоординированного состояния должно, очевидно, происходить значительно легче, чем в случае $YBa_2Cu_3O_z$.

Небольшая величина квадрупольного расщепления дублета А, сопоставимая с этим же параметром для атомов железа в наиболее симметричной позиции Cu2 соединений $\text{RBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_3\text{O}_z$ (Рис.18), свидетельствует, вероятно, о более высокой симметрии полиэдров FeO_6 в позициях Cu1 фазы $\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_{2.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_z$ по сравнению с искаженными пирамидами нелегированного соединения, длины связей в которых могут быть близки аналогичным величинам для $\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_3\text{O}_z$ (Рис.18).

Отметим, что в фазах $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ атомы кислорода O^* должны были бы занимать идеальные позиции между атомами меди, находящимися в вершинах перовскитных блоков, однако в структуре соединения $\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_3\text{O}_7$ атомы O^* статистически смещены с линии Cu1-Cu1, а расстояния Cu1- O^* и углы $\text{O}^*\text{-Cu1-O}^*$ могут варьироваться в определенных пределах [132,133]. Интересно также, что при структурных исследованиях максимально окисленной при $p\text{O}_2=1$ атм. фазы $\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_3\text{O}_{7.28}$ было обнаружено сложное слоевое упорядочение атомов кислорода, при котором для дефектной по кислороду плоскости “медь-кислород” наблюдалось закономерное пространственное чередование блоков с «идеально окисленными» цепочками достроенных пирамид CuO_5 и блоков с разорванными цепочками кислорода [133]. В такой структуре, следовательно, всегда могут присутствовать атомы железа в различном кислородном окружении, что объясняет присутствие дублета (В) в окисленных образцах.

4.3.4. Катионное разупорядочение в фазе Pr123.

В ряде работ [11-17] авторы сообщают о получении сверхпроводящих образцов фазы Pr123. Если проанализировать литературные данные, то можно видеть, что все эти сообщения объединяет проведение синтеза при пониженном парциальном давлении кислорода. Авторы объясняют это попыткой подавления возможного замещения бария на празеодим, а также возможного окисления празеодима до Pr^{4+} . Однако, в том случае, если за подавление сверхпроводящих свойств отвечает катионное разупорядочение празеодима и бария, то проведение синтеза при пониженном парциальном давлении кислорода не должно приводить к получению сверхпроводящих образцов.

В настоящей работе образцы фазы Pr123 были синтезированы в атмосфере азота в температурном интервале 820-950°C. Параметры элементарной ячейки всех полученных однофазных образцов приведены в таблице 5. Нетрудно заметить, что параметр c уменьшается при понижении температуры окисления, а также, что достаточно необычно, при понижении температуры синтеза образцов.

Таблица 5.

Зависимость параметров элементарной ячейки фазы Pr123 от условий синтеза

Tmax, Tох	a	b	c/3	Tс, К
880, 410	3.899(1)	3.857(1)	3.918(1)	0
850, 410	3.887(1)	3.866(1)	3.904(1)	0
820, 410	3.885(1)	3.868(7)	3.904(1)	0
880, 600	3.887(1)	3.880(1)	3.932(1)	0
850, 600	3.901(1)	3.875(1)	3.927(1)	0
820, 600	3.902(2)	3.885(1)	3.918(1)	0

Сопоставление параметров решеток образцов твердого раствора $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ различного катионного состава до и после окисления и аналогичных образцов твердого раствора замещения бария на неодим (Рис.16) позволяет также сделать достаточно важные выводы.

В отличие от модельной, широко исследованной системы Nd-Ba-Cu-O, данная фаза твердого раствора $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ обладает следующими специфическими чертами:

1) параметры $a(b)$ закаленных образцов твердого раствора Pr123ss больше соответствующих параметров решетки твердого раствора Nd123ss,

2) угловой коэффициент уменьшения параметра c твердого раствора Pr_{123}ss по мере замещения бария на празеодим в два раза меньше, чем в случае Nd_{123}ss ,

3) разность параметров a и b окисленного твердого раствора Pr_{123}ss меньше, чем в случае Nd_{123}ss ,

4) параметр решетки c твердого раствора Pr_{123}ss значительно (и воспроизводимо) меньше, чем в случае Nd_{123}ss и не выпадает из общего хода зависимости этого параметра от степени замещения.

Первые два признака естественным образом объясняются большим по сравнению с Nd^{3+} (0,99 Å) ионным радиусом Pr^{3+} (1,00 Å), так что $R(\text{Ba}^{2+}) > R(\text{Pr}^{3+}) > R(\text{Nd}^{3+})$ (ионный радиус $\text{Ba}^{2+} = 1,38$ Å). Остальные две характерные черты свидетельствуют, по всей видимости, о наличии разупорядочения празеодима и бария между их кристаллографическими позициями, вероятно, являющегося в силу большего ионного радиуса Pr^{3+} даже более сильным фактором, чем в случае неодимовой системы.

Следует отметить, что кривые квазиравновесного содержания кислорода как в образцах твердого раствора замещения $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, так и в образцах $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ в значительной степени совпадают (Рис.21). Учитывая, что в первом из них неодим не может находиться в степени окисления +4, следует предположить, что такую же степень окисления следует ожидать и для Pr_{123} – в противном случае абсолютные значения содержания кислорода и его температурные зависимости имели бы, наиболее вероятно, отличающиеся значения.

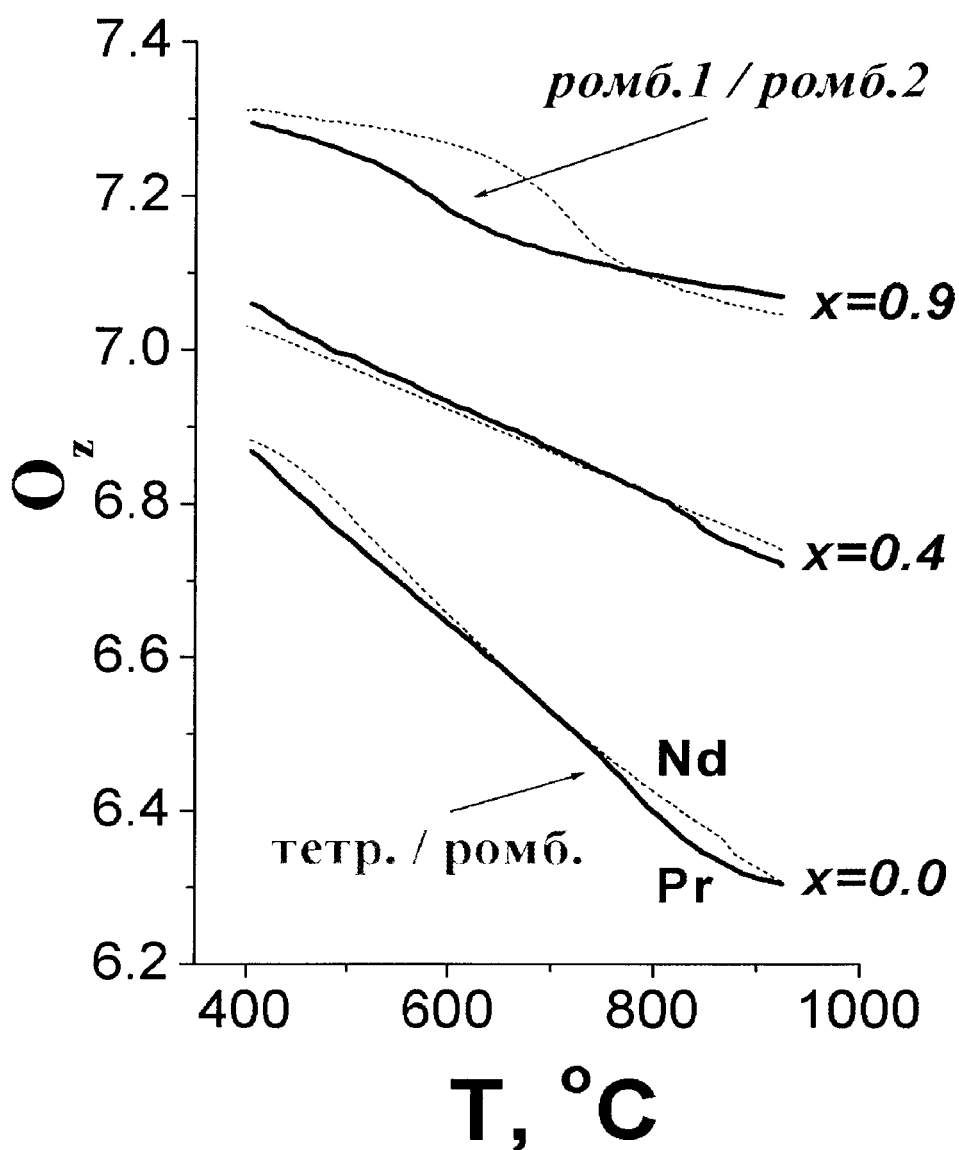


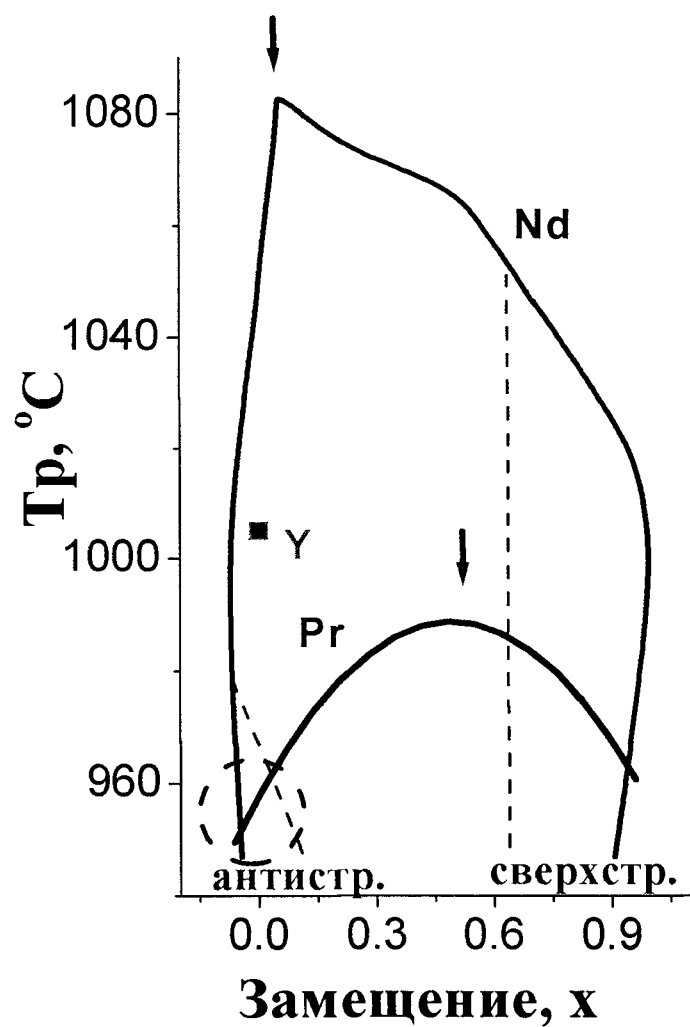
Рис.21. Сравнение температурной зависимости кислородной нестехиометрии фаз Pr123ss и Nd123ss .

Это предположение полностью согласуется с обсуждавшимися выше особенностями изменения параметров решетки твердых растворов, поскольку катион празеодима Pr^{4+} (0.93Å) имел бы меньший по сравнению с Nd^{3+} ионный радиус, и, вместе с тем, близкий к ионному радиусу Y^{3+} (0.91Å), который, как известно, вообще не образует твердых растворов замещения. Таким образом, совпадение величин квазиравновесного содержания кислорода в образцах $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ с

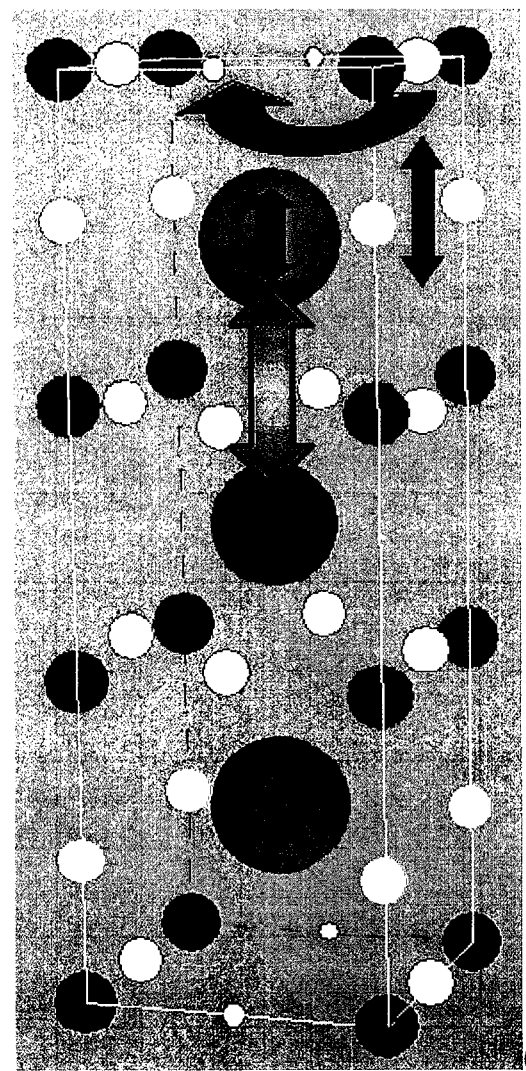
аналогичными значениями для твердого раствора $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, а также специфика изменения параметров элементарной ячейки свидетельствует об отсутствии ионов Pr^{4+} в структуре твердого раствора. В то же время, в структуре может наблюдаться разупорядочение подрешеток празеодима и бария, ведущее к исчезновению сверхпроводимости в системе Pr-Ba-Cu-O.

К сожалению, как было показано на примере фазы Nd123, практически единственным способом избежать подобного разупорядочения является длительный отжиг при повышенных температурах [7], поскольку используемый обычно прием отжига в атмосфере с пониженным содержанием кислорода [13] предотвращает образование твердых растворов замещения, но не может быть эффективен для твердого раствора с антиструктурным разупорядочением катионов.

Вероятно, антиструктурное разупорядочение Pr123 является более сильным фактором, чем у неодимовой системы, в силу большего ионного радиуса Pr^{3+} и, следовательно, большей предпочтительности замещения бария на празеодим или их обмена. В свою очередь, это потребовало бы отжига при температурах, превышающих аномально низкую температуру перитектического распада Pr123. На рис.22а сопоставлены области стабильности твердых растворов $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ и $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ и пунктирной линией отмечена область, в которой образуется фаза Nd123 с разупорядоченной катионной подрешеткой.



а.



$\text{Cu}(1) \text{O}_z$
разупорядочение
кислорода, a~b

BaO смещение из
идеальных
позиций

$\text{Cu}(2) \text{O}_2$ гофрирование
«СП» плоскости

$\text{Pr} \square$ ↑ увеличение на
0.2-0.3Å (Nd)
↓

$\text{Cu}(2) \text{O}_2$

BaO ↓ уменьшение на
0.5-0.7Å (Nd)
↑

$\text{Cu}(1) \text{O}_z$

б.

Рис.22. Модель разупорядочения Pr_{123} .

а. Сравнение областей стабильности твердых растворов Pr_{123ss} и Nd_{123ss} ,

б. Образование антиструктурных дефектов

Нетрудно заметить, что в случае празеодимовой системы область существования твердо раствора замещения с минимальными значениями x (в котором возможно наличие сверхпроводящих свойств) перекрывается с областью температур, приводящих к разупорядочению структуры, что делает практически невозможным избежать подобного разупорядочения для большинства обычно используемых условий получения Pr123. Возможность указанного разупорядочения катионов постулируется, как отмечалось, в ряде работ [6, 7].

На рис.22б приведена возможная модель такого разупорядочения Ba-Pr. Ион бария, занимая структурные позиции празеодима, может приводить к увеличению сверхпроводящего блока на $0.2-0.3\text{\AA}$, что, в свою очередь, вызовет гофрировку плоскостей CuO_2 . Такое разупорядочение вызывает также уменьшение диэлектрического блока в структуре и перенос заряда между СП «плоскостями» и «цепочками», что приводит к подавлению сверхпроводимости.

4.3.5. Определение энтальпии образования Pr123ss.

Результаты измерения энтальпий реакций $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ и $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ с 1,07 н HCl представлены в таблице 5. В этой же таблице приведены рассчитанные на основе полученных данных стандартные энтальпии образования изученных керамических фаз из элементов ($\Delta_f H^0_{298,15}$) и из оксидов ($\Delta_{ox} H^0_{298,15}$).

Таблица 5.

Стандартные энтальпии образования (кДж/моль) твердых растворов

 $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ при 298.15 К.

Фаза	$\Delta_f H_m^0$ с 1.07 н НСl	$\Delta_f H_m^0$	$\Delta_{ox} H_m^0$
$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.64}$	$- 866.2 \pm 2.3$	$- 2542.6 \pm 6.9$	$- 70.5 \pm 8.4$
$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$	$- 788.6 \pm 5.9$	$- 2620.2 \pm 8.8$	$- 148.1 \pm 10.0$
$\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$	$- 827.8 \pm 3.1$	$- 2639.9 \pm 7.2$	$- 96.4 \pm 8.6$
$\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7.06}$	$- 808.7 \pm 2.6$	$- 2659.0 \pm 7.0$	$- 115.5 \pm 8.5$
$\text{Pr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Cu}_3\text{O}_{6.91}$	$- 816.0 \pm 1.7$	$- 2710.6 \pm 6.7$	$- 95.8 \pm 8.2$
$\text{Pr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Cu}_3\text{O}_{7.13}$	$- 804.4 \pm 8.1$	$- 2722.2 \pm 10.4$	$- 107.4 \pm 11.4$
$\text{Pr}_{1.6}\text{Ba}_{1.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.12}$	$- 786.8 \pm 7.6$	$- 2798.7 \pm 9.9$	$- 112.6 \pm 11.0$
$\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_3\text{O}_{7.18}$	$- 773.6 \pm 11.5$	$- 2900.3 \pm 13.3$	$- 107.1 \pm 14.2$

В расчете $\Delta_f H_{298,15}^0$ были использованы величины энтальпий образования растворов хлоридов соответствующих металлов в 1.07 н НСl CuCl_2 , BaCl_2 , PrCl_3 и парциальные мольные энтальпии образования НСl и H_2O в растворе (см. Эксп. часть). Стандартные энтальпии образования изученных фаз из оксидов $\Delta_{ox} H_{298,15}^0$ рассчитывали на основании найденных из термохимических циклов величин $\Delta_f H_{298,15}^0$ с привлечением литературных данных по энтальпиям образования (кДж/моль) BaO (-548.05 ± 1.74) [141], мелкозернистого CuO (-157.07 ± 0.84) [9], Pr_2O_3 ($- 1809.6 \pm 4.2$) [142]. Расчет погрешности энтальпий образования проводили по формуле $\sigma = (\sum_i \sigma_i^2)^{1/2}$. Все величины, представленные в таблице 5 для твердых растворов $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$,

определены впервые. Величины энтальпий образования из элементов и оксидов фазы $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ совпадают в пределах погрешности с данными, полученными в работе [143] ($-2601,3 \pm 13.1$) и ($-128,4 \pm 11.4$) кДж/моль соответственно.

Проведенные в настоящей работе термохимические исследования показали, что в исследованной нами области кислородной нестехиометрии фазы $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ энтальпия ее реакции с растворителем и соответственно ее энтальпия образования зависит от кислородного индекса δ ; с увеличением содержания кислорода энтальпия реакции уменьшается по абсолютной величине, а энтальпия образования данной фазы увеличивается. Эти данные позволили оценить парциальную мольную энтальпию растворения кислорода в изученных фазах, которые были найдены равными для фазы $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ -597 кДж/моль, для $\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{6.6+\delta}$ - 318 кДж/моль, для $\text{Pr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Cu}_3\text{O}_{6.7+\delta}$ - 105 кДж/моль. С целью сравнения полученных данных по энтальпиям образования из оксидов изученных фаз величины $\Delta_{\text{ox}}H^0_{\text{m}}$ были пересчитаны для состава с одинаковым кислородным индексом $y=6.9$ $\Delta_{\text{ox}}H^0_{\text{m}}$ с использованием найденных парциальных мольных энтальпий растворения кислорода в фазах. Энтальпии образования из оксидов были получены равными (кДж/моль): (-90.0 ± 8.6) для $\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$; (-95.3 ± 8.2) для $\text{Pr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$; (-101.0 ± 11) для $\text{Pr}_{1.6}\text{Ba}_{1.4}\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, (-92.4 ± 14.2) для $\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$. Полученная зависимость $\Delta_{\text{ox}}H^0_{\text{m}}$ от x немонотонна, что соответствует рассмотренным выше изменениям в структуре изученных твердых растворов.

5. Выводы

1. Установлено, что химическая гомогенизация является наиболее эффективным и рекомендуемым методом синтеза фазы твердого раствора $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ во всем диапазоне составов.

2. Обнаружено, что для квазибинарного сечения BaCuO_2 – “ $\text{Pr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ”, включающего в себя всю область твердых растворов замещения состава $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, характерен ряд черт, отличающих его от систем-аналогов. В частности, верхняя граница области стабильности твердых растворов $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ находится при аномально низких температурах и имеет уникальную куполообразную форму, не характерную для других систем $\text{R}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), кроме того, отличен состав фаз, равновесных с расплавом.

3. Подтверждено, что кислородная нестехиометрия твердого раствора $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ достаточно хорошо согласуется с аналогичными параметрами твердого раствора $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ и не проявляет признаков, которые можно было бы ожидать в случае присутствия празеодима в степени окисления +4. Показано, что нелинейный характер наблюдающихся температурных зависимостей квазиравновесного содержания кислорода связан с существованием концентрационных фазовых переходов, приводящих также к немонотонному изменению параметров кристаллической решетки твердого раствора.

4. Найдено, что изменение параметров решетки твердого раствора с различными степенями замещения свидетельствует о наличии разупорядочения празеодима и бария между их кристаллографическими позициями, являющегося в силу большего ионного радиуса Pr^{3+} более значимым фактором, чем в случае неодимовой системы, что может быть одной из важнейших причин подавления сверхпроводимости.

5. Впервые методом мессбаэуровской спектроскопии исследовано локальное кислородное окружение зондовых атомов ^{57}Fe в фазе с предельной степенью замещения x $\text{Pr}_{1.9}\text{Ba}_{1.1}\text{Cu}_{2.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_z$. Установлено, что для образцов с высокими степенями замещения, кристаллизующихся в ромбической сингонии, реализуется специфический тип кислородного упорядочения, отличающийся от незамещенных составов Pr123 и связанный с новым типом упорядочения ионов празеодима и бария.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 98-03-32575а, 01-03-32828а, МАС 02-03-06279). Автор выражает благодарность сотрудникам и студентам лаборатории неорганического материаловедения (и лично – А.В.Кнотько, Е.А.Ереминой, Ю.Г.Метлину, Н.Н.Олейникову), радиохимии (И.С.Безверхому, И.Преснякову) и термохимии (А.С.Монаенковой, Л.А.Тифловой) Химфака МГУ, а также сотрудникам ИОНХ РАН (В.А.Кецко) и ФНМ МГУ (И.В.Архангельскому) за помощь в проведении экспериментальных исследований и обсуждении результатов.

6. Список литературы.

1. Izumi F., Takayama-Muromachi E., // In High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering. New Concepts and Technology (Ed. Shi D.). Pergamon Press, Oxford, 1995, p.81.
2. *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников.* (Под ред. Д.М.Гинзберга). Мир, Москва, 1990 [*Physical properties of high temperature superconductors I.* (Ed. D.M.Ginsberg), World Scientific, Singapore, 1989]
3. Soderholm L., Zhang K., Hinks D.G., Beno M.A., Jorgenson J.D., Sergre C.U., Schuller I.K., // Nature (London), 1987, V.328, p.604.
4. Liang J.K., Xu X.T., Xie S.S., Rao G.H., Shao X.Y., Duan Z.G., // Physica. B, 1987, V.69, №2-3, p.137.
5. Shiohara Y., Kuribayashi K., Nagashio K., Direct growth of $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (Re=Yb, Er, Y, Dy, Eu, Sm, Nd and Pr) from undercooled melt using aero-acoustic levitator. // Acta Materialia, 2001, V.49, №13, p. 2557.
6. Le Page Y., Siegrist T., Sunshine S.A., Schneemeyer L.F., Murphy D.W., Zahurak S.M., Waszczak J.V., Mckinnon W.R., Taraskon J.M., Hull G.W., Greene L.H., // Phys. Rev. B, 1987, V.36, p.3617.
7. Goodilin E.A., Khasanova N., Wu X.J., Kamiyama T., Izumi F., Tajima S., Shiohara Y., In High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials (Eds. Van Tendeloo G., Antipov E.V., Putilin S.N.), Kluwer Academic, Dordrecht; Boston; London; 1998, p.145.
8. Goodilin E.A., Oka A., Wen J.G., Shiohara Y., Kambara M., Umeda T., Twins and related morphology of as-grown neodymium-rich $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ crystals. // Physica C, 1998, V.299, p.279.
9. Hodorowicz S.A., Czerwonka J., Eick H.A., The Pr-Ba-Cu-O and Nd-Ba-Cu-O systems: phase relationships at $\sim 950^\circ\text{C}$. // Journal of Solid State Chemistry, 1990, V.88, p.391.
10. Bertrand C., Galez P., Gladyshevskii R.E., Jorda J.L., The $\text{Pr}(\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ solid solution. A crystal structure and phase diagram study. // Physica C. 1999. V. 321. P. 151-161.

11. Zou Z., Ye J., Oka K., Nishihara Y., Superconducting $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, // Phys. Rev. Lett., 1998, V.80, №5, p.1074.
12. Nishihara Y., Zou Z., Ye J., Oka K., Minawa T., Kawanaka H., Bando H., Superconducting and non-superconducting $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // Bull. Mat. Sci., 1999, V.22, p.257.
13. Ye J., Zou Zh., Matsushita A., Oka K., Nishihara Y., Matsumoto T., Unusually large T_c enhancement in superconducting $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ under pressure // Phys. Rev. B, 1998, V.58, № 2, p.619.
14. Ye J., Zou Zh., Oka K., Nishihara Y., Matsumoto T., Possible origins of superconductivity in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ compound viewed from results of single crystal structure study // J. of Alloys and Compounds, 1999, V.200, p.319.
15. Araujo-Moreira F.M., Lisboa-Filho P.N., Lanfredi A.J.C., Ortiz W.A. Zanetti S.M., Leite E.R., Mombru A.W., Ghivelder L., Zhao Y.G., Venkatesan V., The search for superconductivity in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, // Physica C, 2000, V.341-348, p.413.
16. Cooley J.C., Hults W.L., Peterson E.J., Smith J.L., $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconducting powders. // International Journal of Modern Physics B, 1998, V.12, №29-31, p.3254.
17. Hults W.L., Cooley J.C., Peterson E.J., Smith J.L., Blackstead H.A., Dow J.D., $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ polycrystalline superconductor preparation // International Journal of Modern Physics B, 1998, V12, №29-31, p.3278.
18. Третьяков Ю.Д. Химия и технология ВТСП – основные направления развития. // ЖВХО им.Д.И. Менделеева, 1989, т.XXXIV, №34, с.436
19. Agarwal S.K., Narlikar A.V. Progress in crystal growth and characterization of materials // An International Review Journal, **28**, 219 (1994)
20. Izumi F., Takayama-Muromachi E. В кн.: High-temperature superconducting materials science and engineering. New concepts and Technology. (Ed. D.Shi). Pergamon, 1995, с.81.
21. Onnes H.K. // Leiden Comm., 1911, p.124.

22. Дж.Блейкмор. Физика тв.тела. Мир, Москва, 1988, с.325 [J.S.Blakemore. Solid State Physics. Cambridge University Press, England, 1985].
23. Scheel H.J. В кн.: Handbook of Crystal growth, vol.1a. (Ed. D.T.J.Hurle). North-Holland, Amsterdam, 1993, p.18.
24. Декруа М., Фишер Э. В кн.: Сверхпроводимость в тройных соединениях II. Сверхпроводимость и магнетизм, (Под ред. М.Мейпла и Э.Фишера, пер. с англ. В.А.Губанова, Э.З.Курмаева под ред. С.В.Вонсовского), Мир, Москва, 1985.
25. Bednorz J.G., Muller ., K.A. // Z.Phys.B., 1986, V.64, с.189.
26. Шаплыгин И.С., Кохан Б.Г., Лазарев В.Б. // Ж. Неорган. Химии, 1979, т.24, с.1478.
27. Nguen N., Choisnet J., Hervieu M., Raveau B. // J. Solid State Chem., 1981, V.39, p.120.
28. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J. // Phys.Rev.Lett, 1987, V.58, p.908.
29. Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M., Asano T. // Jpn.J.Appl.Phys, 1988, V.27, L209.
30. Sheng Z.Z., Hermann A.M., Nature, 1988, V.332, p.55.
31. Putilin S.N., Antipov E.V., Chmaissem O., Marezio M. // Nature, 1993, V.362, p.226.
32. Shpanchenko R.V., Rozova M.G., Abakumov A.M., Ardashnikova E.I., Kovba L.M., et al. // Physica C, 1997, V.280, p.272.
33. Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г.// Материаловедение, 1998, т.8, с.2.
34. Абакумов А.М., Антипов Е.В., Ковба Л.М., Копнин Е.М., Путилин С.Н., Шпанченко Р.В. // Успехи химии, 1995, т.64, с.769.
35. Антипов Е.В., Лыкова Л.Н., Ковба Л.М. Кристаллохимия сверхпроводящих оксидов // ЖВХО им.Д.И. Менделеева, 1989, т.XXXIV, №4, с.458
36. Антипов Е.В., Лыкова Л.Н., Ковба Л.М. Кристаллохимия сверхпроводящих оксидов // ЖВХО им.Д.И. Менделеева, 1989, т.XXXIV, №4, с.458.

37. Volkova L.M., Polyshchuk S.A., Herbeck F.E. Correlation between T_c and crystal chemical parameters of cation sublattice $A_{n+1}(Cu)_n$ in perovskite layer of high- T_c cuprate superconductors // Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism, 2000, V.13, №4, p.583.
38. Chmaissem J.D., Jorgensen S., Shart S., Knizhnik A., Eckstein Y., Shaked H. // Nature, 1999, V.397, p.45.
39. Sardar M., Bhattacharjee S. Scaling of transition temperature and CuO_2 plane buckling in the cuprate superconductors // Physica C, 2001, V.349, p.89.
40. Chen X., Sha J., Xu Zh., Jiao Zh., Zhang Q., Rare-earth ionic size effects on T_c in the series $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ // Physica C, 1997, V.282-287, p.797.
41. Грабой И.Э., Кауль А.Р., Метлин Ю.Г. // Итоги науки и техники. Химия твердого тела, т.6.
42. Muroi M., Street R., Charge transfer, phase separation and percolative superconductivity in $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ // Physica C, 1995, V.246, p.357.
43. Yamada N., Guo Z., Yamasaki H., Nishikawa H., Iri T., Gondaira K.I., Kohn K., Mechanism of suppression of superconductivity in $(Pr_xY_{1-x})Ba_2Cu_4O_8$ // Physica C, 1994, №235-240, p.1029.
44. Джури́нский Б. Ф., Периодичность свойств редкоземельных элементов // Ж. неорган. хим., 1980, т.25, с.79.
45. Джури́нский Б.Ф., Бандуркин Г.А. // Сб. «Второй семинар по спектроскопии и свойствам люминофоров, активированных редкими землями», М., 1969, с.70.
46. Бандуркин Г.А., Джури́нский Б.Ф., Тананаев И.В. // Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов, М., Наука, 1989.
47. Киселев Ю. М., О закономерностях в редкоземельном ряду // Ж. неорган. хим., 1994, т.39, №8, с.1266.
48. . Координационная химия редкоземельных элементов (под ред. В.И. Спицына, Л.И. Мартыненко), М., МГУ, 1979.
49. Киселев Ю.М., Горяченков С.А., Мартыненко Л.И. // Журн. неорган. химии, 1983, т.28, с.69.

50. Yamani Z., Akhavan M., Electrical and magnetic properties of superconducting-insulating Pr-doped $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ // *Phys. Rev. B*, 1997, V.56, №13, p.7894.
51. Samoylenkov S.V., Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., An analysis of charge carriers distribution in $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ using the calculation of bond valence sums // *Physica C*, 1997, V.278, p.49.
52. Lamberti V.E., Rodriguez M.A., Trybulski J.D., Navrotsky A., Praseodymium and high-temperature superconductivity: Thermodynamic, structural, and critical correlations // *J. Mater. Res.*, 1996, V.11, №5, p.1061.
53. M. Muroi, R. Street, Defect-induced superconductivity in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. // *Physica C*, 314 (1999) 172-182.
54. Homonnay Z., Klencsar Z., Chersky V., Vanko G., Gal M., Kuzmann E., Tyagi S. Effect of praseodymium on the lattice dynamics and electronic structure of the $\text{Cu}(1) - \text{O}(4)$ chain in $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$.
55. Muroi M., Street R., Inhomogeneous superconductivity in $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Physica C*, 1998, V.301, p.277.
56. Lowe-Ma C.K., Vanderah T.A. In search of chemical clues. Single-crystal structural studies of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ and $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Physica C*, 1992, V.201, p.233.
57. Manthiram A., Tang X.X., Goodenough, C-axis oxygen in copper oxide superconductors // *Phys. Rev. B*, 1990, V.42, №1, p.138.
58. Yu Y., Hole distribution and T_c suppression in $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Physical Review B*, 1999, V.59, №5, p.3845.
59. Shukla A., Barbiellini B., Erb A., Manuel A., Buslaps T., Honkimaki V., Suortti P., Hole depletion and localization due to disorder in insulating $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: a compton scattering study // *Phys. Rev. B-Condens Matter*, 1999, V.59, p.12127.
60. Blackstead H.A., Dow J.D., Implications of superconductivity in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Phys. Low-Dimens. Struct.*, 1997, V.12, p.1.
61. Mazin I.I., Theoretical possibilities for superconductivity in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Physical Review B*, 1999, V.60, №1, p.92.

62. Blackstead H.A., Cooley J.C., Dow J.D., Hults W.L., Malik S.K., Pulling D.B., Smith J.L., Yelon W.B., Evidence of pair-breaking by Pr-Ba in $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_7$ // J. Phys. Chem. Solids, 1998, V.59, p.1798.
63. Narlikar A.V., Gupta A., Samanta S.B., Chen C., Hu Y., Wondre F., Wanklyn B.M., Hodby J.W., Nanolevel studies of lattice defects and electronic structure of $YBa_2Cu_3O_7$ single crystals doped with praseodymium: destruction of superconductivity // Philos. Mag. B-Phys. Condens. Matter Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop., 1999, V.79, p.717.
64. Blackstead H.A., Dow J.D., Superconductivity of $PrBa_2Cu_3O_7$ and of $Pr_{2-z}Ce_zSr_2Cu_2NbO_{10}$ // Int. J. Mod. Phys. B, 1999, V.13, p.3591.
65. Klencsar Z., Kuzmann E., Vertes A., Bankuti J., Racz T., Bodog M., Kotsis I., Mossbauer study of effect of substitution of Pr in Eu-containing high temperature superconductor // Physica C, 1997, V.273, p.323.
66. Khaled M., Sekhar B.R., Srivastava P., Kumari K., Garg K.B., Investigation of Pr valence and site occupancy in (Y,Pr)BaCuO by X-ray photoemission // Phys. Status Solidi A-Appl. Res., 1997, V.162, p.643.
67. Lundqvist P., Tengroth C., Rapp O., Tellgren R., Hegedus Z., Neutron-diffraction studies and interatomic distances in Ca-Pr doped $NdBa_2Cu_3O_{7-x}$ // Physica C, 1996, V.269, p.231.
68. Meng Q.B., Wu Z.J., Zhang S.Y., Investigation of Pr valence and relationship between bond covalency and T-c in $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ (x=0-1) // Physica C, 1998, V.306, p.321.
69. Tomkowicz Z., Trapping mechanism of superconductivity suppression induced by Pr substitution in $Ho_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ system // Physica C, 1999, V.320, p.173.
70. Xiong Y.F., Yao Y.S., Xu L.F., Wu F., Jin D., Zhao Z.X., Observation and studies of 98 K superconductivity in oxygen-deficient tetragonal $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-x}$ synthesized under high pressure // Solid State Commun., 1998, V.107, p.509.

71. Xu Y., Kramer M.J., Dennis K.W., Wu H., O'Connor A., McCallum R.W., Malik S.K., Yelon W.B., Substitution for Ba by Pr, La, and Eu in $\text{Eu}(\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$ solid solution // *Physica C*, 2000, V.333, p.195.
72. Gou Z., Yamada N., Gondaira K.I., Iri T., Kohn K., Superconducting properties of $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ compounds // *Physica C*, 1994, V.220, p.41.
73. Luo H.M., Ding S.Y., Lu G.X., Chen Z.Y., Variation of structural and magnetic properties of La-doped $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ system // *Physica C*, 2001, V.364-365, p.254.
74. Shi L., Huang Y.S., Jia Y.B., Liu X.M., Zhou G., Zhang Y.H., Study of the crystal and electronic structure of $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ceramics // *J. Phys.-Condes. Matter*, 1998, V.10, p.7015.
75. Kao H.C.L., Yu F.C., Guan W., Hole localization in Pr-doped $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ systems // *Physica C*, 1997, V.292, p.53.
76. Takata M., Takayama T., Sakata M., Sasaki S., Kodama K., Sato M., Direct observation of Pr- CuO_2 hybridization in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ by the MEM Charge-Density Study // *Physica C*, 1996, V.263, p.340.
77. Chen J.M., Liu R.S., Nachimuthu P., Kramer M.J., Dennis K.W., McCallum R.W., Superconductivity suppression of $\text{R}(\text{Ba}_{1-z}\text{R}_z)_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Pr}$) probed by soft-x-ray absorption spectroscopy // *Phys. Rev. B-Condens Matter*, 1999, V.59, p.3855.
78. Гудилин Е.А., Олейников Н.Н. // *Сверхпроводимость: исследования и разработки*, 1995, V.5-6, с.81.
79. Phase diagrams of high- T_c superconductors II (Eds. T.A. Vanderah, R.S. Roth, H.F. McMurdie), American Ceramic Society, 1997.
80. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А., Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников // *Успехи химии*, 2000, т.69, №1, с.3.
81. Borowiec K., Przyluski J., Kolbrecka // *Europ. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1990, V.27, №1-2, p.333.

82. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Системы керамических высокотемпературных сверхпроводников. Под ред. Р.Г. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Наука, 1997г.
83. Космынин А.С., Слободин Б.В., Фотиев А.А. и др. // Журн. Неорг. Хим., 1994, т.39, №11, с.1071.
84. Майстер И.М., Лопато Л.М. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, 1973, т.9, №1, с.64.
85. Wong-Ng W., Cook L.P., Paretzkin B. et al. // J. Amer. Ceram. Soc., 1994, V.77, №9, p.2354.
86. Лопато Л.М., Майстер И.М., Шевченко А.В. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, 1972, т.8, №5, с.861
87. Yoshimura M., Makamura T., Sata T. // Chem. Lett., 1973, №9, p.923.
88. Park M., M. Kramer J., Dennis K. W., McCallum R. W., Phase equilibria in the Pr-Ba-Cu-O system under varied oxygen partial pressures // Physica C, 1996, V.259, p.43.
89. Tarascon J.M., McKinnon W.R., Greene L.H. et al. // Phys. Rev. B, 1987, V.36, №1, p.226.
90. Hauck J., Bickmann K., Mika K., Pseudobinary phase diagrams of $\text{R}(\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x)$, $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ and Y // Supercond. Sci. Technol., 1998, V.11, p.63.
91. Reddy E.S., Rajasekharan T., Microstructural studies of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ during melt processing // J. Mater. Res., 1998, V.13, №12, p.3389.
92. Tagami M., Kambara M., Umeda T., Shiohara Y., Equilibrium tie-line in $\text{PrO}_y - \text{BaO} - \text{CuO}$ ternary phase diagram around peritectic temperature of $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // J. Mater. Res., 1998, V.13, №1, p.118
93. Sumida M., Tagami M., Krauns Ch., Shiohara Y., Umeda T., High temperature phase relationship in the $\text{PrBaO}_3\text{-BaCu}_3\text{O}_4$ quasi-binary system. // Physica C, 1995, V.249, p.47.
94. Kramer M.J., Wu H., Dennis K.W., Polzin B.I., Falzgraf D.K., McCallum R.W., Phase relationship and cation disorder in $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, $\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ // Adv. in SC-VII, 1995, №2, p.385.

95. Wiesner U., Bieger W., Krabbes G. // *Thermochimica Acta*, 1996, V. 290, p. 115.
96. Tret'yakov Yu. D., Goodilin E. A. Fundamental Chemical Aspects of the Synthesis of Neodymium–Barium Cuprates. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2001, V. 46, Suppl. 3, p.203.
97. Goodilin E.A., Oleynikov N.N., Antipov E.V., Shpanchenko R.V., Popov G.Yu., Balakirev V.G., Tretyakov Yu.D., On the stability region and structure of the $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ solid solution // *Physica C*, 1996, V.272, p.65.
98. Goodilin E.A., Khasanova N., Wu X.J., Kamiyama T., Izumi F., Tajima S., Shiohara Y. In *High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials*. (Eds. G. Van Tendeloo, E.V. Antipov, S.N. Putilin). Kluwer Academic, Dordrecht; Boston; London, 1998, p.145.
99. Goodilin E.A., Kambara M., Umeda T., Shiohara Y., Construction of a quasi-ternary phase diagram in the $\text{NdO}_{1.5}$ -BaO-CuO system in the air atmosphere. Part II. Phase equilibria of the neodymium-rich $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ solid solution // *Physica C*, 1997, V.289, p.251.
100. Goodilin E.A., Oka A., Wen J.G., Shiohara Y., Kambara M., Umeda T., // *Physica C*, 1998, V.299, p.279.
101. Goodilin E.A., Limonov M.F., Panfilov A., Khasanova N., Oka A., Tajima S., Shiohara Y. // *Physica C*, 1998, V.300, p.250.
102. Pieper M.W., Characterization of localized hole states in $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ by nuclear magnetic resonance // *Physical review B*, 2000, V.62, №2, p.1392.
103. Grévin B., Berthier Y., Mendels P., Collin G., Superconducting clusters and phase separation in $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$. // *Phys. Rev. B*, 2000, V.61, №6, p.4334.
104. Hwang S. R., Li W.-H., Lee K. C., Lynn J. W., Luo H. M., Ku H. C., Structural and magnetic properties of $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ // *Phys. Rev. B*, 2001, V.63, №172401, p.1.

105. Luo H. M., Lin B. N., Lin Y. H., Chiang H. C., Hsu Y. Y., Hsu T. I., et al. Variation of anomalous Pr ordering and crystal symmetry for the oxygenated $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ system // *Phys. Rev. B*, 2000, V.61, №21, p.14825.
106. Wiesner U., Bieger W., Krabbes G. // *Thermochimica Acta*, 1996, V.290, p.115.
107. Osabe G., Takizawa T., Yoo S.I., Sakai N., Higuchi T., Murakami M., Studies of the $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ solid solutions // *Materials science and engineering B*, 1999, V65, p.11.
108. Кауль А.Р., Грабой И.Э., Третьяков Ю.Д., // *Сверхпроводимость*, 1987, т.1, с.8.
109. Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г., // *ЖВХО им. Д.И. Менделеева*, 1991, т.XXXVI, с.265.
110. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Вертегел А.А., // *Журн. неорг. химии*, 1996, т.41, с.932.
111. Shlyakhtin O.A., Tretyakov Yu.D., // *Mater. Technol.*, 1997, V.12, p.158.
112. Tratyakov Yu.D., Oleynikov N.N., Shlyakhtin O.A., // *Cryochemical Technology of Advanced Materials*. Chapman and Hall, London, 1997.
113. Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г. // *Материаловедение*, 1998, т.8, с.2.
114. Олейников Н.Н., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д., // в кн. *Российская наука. Выстоять и возродиться*. Наука, Москва, 1997, с.167.
115. Metlin Yu.G., Tretyakov Yu.D., // *J. Mater. Chem.*, 1994, V.4, p.1659.
116. Еремина Е.А., Ребане Я.А., Третьяков Ю.Д., // *Неорг. материалы*, 1994, т.30, с.867.
117. Kakihana M., // *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 1996, V.6, p.7.
118. Бурухин А.А., Олейников Н.Н., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д., // *Докл. АН*, 1998, т.358, с.778.
119. Третьяков Ю.Д., Можаяев А.П., Олейников Н.Н., // *Основы криохимической технологии*. Высшая шк., Москва, 1987.
120. Wolf Th. // *J. Cryst. Growth*, 1996, V.166, p.810.

121. Łuszczek M., Sadowski W., Klimeczuk T., Olchowik J., Susla B., Czajka R., Superconductivity in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals after high-temperature thermal treatment. // *Physica C*, 1999, V.322, p. 57.
122. Zhokhov A.A., Emelchenko G.A., Naumenko I.G., Barilo S.N., Khasanov S.S., Zverkov S.A., Lynn J.W., Growth of large $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals by modified TSSG method using zirconium dioxide crucibles // *J. Crystal Growth*, 2000, V.219, p.385.
123. Yao X., Shiohara Y. // *Supercond. Sci. Technol.*, 1997, V.10, p.249.
124. Namikawa Y., Egami M., Koyama S., Shiohara Y. // *J. Mater. Res.*, 1996, V.11, p.804.
125. Goodilin E.A., Kambara M., Umeda T., Shiohara Y. // *Physica C*, 1997, V.289, p.251.
126. Shimazaki T., Terayama K., Ishiguro T., Yamazaki T., Phase relations in the Pr-Cu-O system at 1000 C, // *J. Mat. Sci. Lett*, 1996, V.15, p.1795
127. Бадун Ю.В., Мазо Г.Н. Сборник методик по анализу основных компонентов ВТСП-материалов. Москва, МГУ, 1991.
128. Wu H., Kramer M.J., Dennis K.W., McCallum R.W. // *Physica C*, 1997, V.290, p.252.
129. Можаяев А.П., Першин В.И., Шабатин В.П., Методы синтеза высокотемпературных сверхпроводников // *ЖВХО им.Д.И. Менделеева*, 1989, т.XXXIV, №4, с.504
130. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В.П.Глушко, Москва, Наука, 1982.
131. Goodilin E., Limonov M., Panfilov A., Khasanova N., Oka A., Tajima S., Shiohara Y. // *Physica C*, 1998, V.300, №3-4, p. 250.
132. Hommonay Z. Mossbauer spectroscopy of high-Tc superconductors. In: Mossbauer spectroscopy of sophisticated oxides (Eds. A. Vertes, Z. Hommonay) Akademiai Kiado, Budapest, 1997, p. 160.
133. Dengler J., Errmann G., Ritter G., Bauer O., Saemann-Ischenko G., Roas B. // *Hyperfine Interactions*, 1991, V. 66, p. 373.

134. Kuzmann E., Homonnay Z., Nagy S., Vertes A., Halasz I., Gal M. // *Spectrochimica Acta*, 1992, V.48A, №1, p. 51.
135. Любутин И.С., Терзиев В.Г., Смирновская Е.М., Шапиро А.Я. // *СФХТ*, 1990, т.3, №10, с.2350.
136. Petrikin V.V., Berastegui P., Kakihana M. // *Chem. Mater.*, 1999, V.11, p.3445.
137. Shaked H., Veal B.W., Faber J., Hitterman R.L. // *Phys.Rev.B*, 1990, V.41, p.4173.
138. Франк-Каменецкая О.В., Каминская Т.Н., Нардов А.В., Иванова Т.И. Кристаллические структуры ВТСП. Гл.3 в сб.: *Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования. Вып.1*, под ред. А.А.Киселева. Ленинград, Машиностроение, 1990, с.190-248.
139. Petrykin V.V. Investigation of crystal structure in complex oxide materials $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ and $\text{Hg}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ prepared via chemical solution methods. Ph.D. Thesis, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, 1999, p.150.
141. . Nunez L., Pilcher G., Skinner H.A. // *J. Chem. Thermodyn.*, 1969, V.1, p.31.
142. Термические константы веществ // Под ред. В.П.Глушко, М.:Наука, 1965-1982, Вып.1-10.
143. V.E.Lamberti, M.A.Rodriguez, J.D.Trybulski, A.Navrotsky. // *Chem. Mater.* 1997, V.9, p.932.
144. Spedding F.H., Flynn J.R.// *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, V.76, №6, p.1474.
145. Parker V.B., Wagman D.D., Evans W.H. Selected values of chemical thermodynamic properties: NBS Technical Note 270-6, Washington, 1971.
146. Монаенкова А.С., Попова А.А., Горюшкин В.Ф., Лежава С.А. // *Журн. Физ. химии*, 1994, т.68, № 2, с.381.
147. Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С., Пашлова Е.Б. // *Журн. Общ. химии*, 1978, т.48, № 1, с.6.